

Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln im System Eisen-Bor

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Chem. Steffi Rades aus Weißwasser
Januar 2012 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und
Physikalische Chemie

Synthese und Charakterisierung von Nanopartikeln im System Eisen-Bor

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Chem. Steffi Rades aus Weißwasser

1. Gutachten: Prof. Dr. Barbara Albert
2. Gutachten: Prof. Dr. Jörg J. Schneider

Tag der Einreichung: 15. Dezember 2011

Tag der Prüfung: 30. Januar 2012

Darmstadt — D 17

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Allgemeiner Teil	5
2.1	Präparationsmethoden	5
2.1.1	Vakuum-Schutzgas-Technik	5
2.1.2	Elektrischer Lichtbogenofen	5
2.1.3	Hochfrequenzinduktionsofen	6
2.2	Charakterisierungsmethoden	6
2.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	6
2.2.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	11
2.2.3	Elektronenmikroskopie	16
2.2.4	Elektronenenergieverlustspektroskopie	20
2.2.5	Energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie	21
2.2.6	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	22
2.2.7	Thermische Analyse	22
2.2.7.1	Einleitung	23
2.2.7.2	Differenzthermoanalyse	23
2.2.7.3	Thermogravimetrie	23
2.2.7.4	Differenzkalorimetrie	23
2.2.8	Magnetische Messungen	24
3	Spezieller Teil	29
3.1	Einführung: Nanopartikel im System Eisen-Bor und deren naßchemischer Zugang	29
3.2	Darstellung ultrafeiner Eisen-Bor-Pulver mittels Borhydridreaktion in Lösung	33
3.2.1	Syntheseroute	33
3.2.2	Umsetzung von Eisenbromid mit Lithiumborhydrid	34
3.2.3	Thermische Behandlung	34
3.2.4	Charakterisierung	35
3.2.4.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	35
3.2.4.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	42
3.2.4.2.1	EXAFS	42
3.2.4.2.2	XANES	49
3.2.4.3	Elektronenmikroskopie	53
3.2.4.4	Elektronenenergieverlustspektroskopie	59

3.2.4.5	Röntgenspektroskopie und optische Emissionsspektrometrie . . .	62
3.2.4.6	Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie	63
3.2.4.7	Dynamische Differenzkalorimetrie unter Normaldruck	66
3.2.4.8	Dynamische Differenzkalorimetrie unter hohem Wasserstoffdruck	71
3.2.4.9	SQUID-Magnetometrie	73
3.2.4.10	Kristallstruktur von α -FeB	77
3.3	Referenzmaterialien	84
3.3.1	Eisenboride	84
3.3.1.1	Kristallstrukturen	84
3.3.1.2	Synthesen	85
3.3.1.3	Charakterisierung	86
3.3.1.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	86
3.3.1.3.2	Optische Emissionsspektrometrie	89
3.3.1.3.3	Röntgenabsorptionsspektroskopie	89
3.3.1.3.4	Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie	91
3.3.2	Eisenborate	95
3.3.2.1	Kristallstrukturen	95
3.3.2.2	Synthesen	95
3.3.2.3	Charakterisierung	97
3.3.2.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	97
3.3.2.3.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	100
3.3.3	Eisen(III)-oxid	101
3.3.3.1	Kristallstruktur von α -Fe ₂ O ₃	101
3.3.3.2	Charakterisierung von α -Fe ₂ O ₃	102
3.3.3.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	102
3.3.3.2.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	103
3.3.4	Elementares Eisen	105
3.3.4.1	Charakterisierung von käuflich erworbenem α -Eisen	105
3.3.4.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	105
3.3.4.1.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	106
3.3.5	Eisen(III)-acetylacetonat	108
3.3.5.1	Kristallstruktur	108
3.3.5.2	Charakterisierung	109
3.3.5.2.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	109
3.3.5.2.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	110
4	Zusammenfassung und Ausblick	112

5	Anhang	115
5.1	EXAFS-Anpassung von Probe E - an Luft präpariert	115
	Literaturverzeichnis	116
	Abbildungsverzeichnis	123

1 Einleitung und Motivation

Von den binären Metallboriden sind über 200 Verbindungen bekannt. [1, 2] Fast alle Metalle sind in der Lage, mit Bor zu Boriden vielfältiger Zusammensetzungen und Strukturtypen zu reagieren. Ca. 75 % der Boride gehören den Verbindungsklassen Me_2B , MeB , MeB_2 , MeB_4 und MeB_6 an. [2] Von binären, kristallinen Boriden des Eisens wurden über stöchiometrische und nichtstöchiometrische Phasen im Bereich der Zusammensetzungen von Fe_9B bis FeB_{49} [3,4] berichtet. Im Phasendiagramm des Systems Eisen-Bor treten Mono- und Semiborid (FeB und Fe_2B) auf. Diese sind strukturell die am besten beschriebenen Eisenboride. [5, 6, 7]

Die Klassifizierung der Kristallstrukturen von binären Metallboriden erfolgt auf der Basis der Bor-netzwerke. [1, 2] In metallreichen Boriden nimmt die Vernetzung der Boratome mit zunehmender Konzentration derselben zu. Bei der geringsten Borkonzentration liegen isolierte B-Atome vor (z. B. Ni_3B , Fe_2B). Mit steigendem Borgehalt bilden sich Boratompaaire (z. B. V_3B_2), zickzack-Ketten von B-Atomen (FeB), verzweigte Ketten (Ru_{11}B_8), Doppelketten (Cr_3B_4) und ebene oder gefaltete Schichten (z. B. TiB_2) aus. Die Boratome sind oft nahezu trigonal prismatisch von den Metallatomen koordiniert. Strukturell weisen die borreichen Boride (z. B. MB_4 , MB_6 , MB_{10} , MB_{12} , MB_{66}) dreidimensionale Netzwerke von B-Atomen und -Clustern auf.

Aufgrund mehrerer, für technische Anwendungen relevanter Eigenschaften, bestand und besteht ein erhöhtes Interesse an Metallboriden. Zu diesen Eigenschaften zählen eine große Härte, hohe Temperaturbeständigkeit, chemische Indifferenz, hohe Schmelzpunkte und elektrische Leitfähigkeiten. [1, 2] Die beiden letzteren sind häufig höher als die der entsprechenden Metalle. Als Beispiele hierzu seien die Leitfähigkeiten von ZrB_2 , TiB_2 (jeweils ca. fünfmal größer) und LaB_6 sowie die um ca. 1000 °C höheren Schmelzpunkte der beiden erstgenannten Boride erwähnt. [2] Aufgrund der genannten Eigenschaften genügen die Boride extremen Beanspruchungen. Technische Verwendung finden sie als Elektroden- und Tiegelmateriale (TiB_2), in Verschleißschichten (CrB , CrB_2) bzw. allgemein als Boridverkleidung von Metallen. [1, 2] Aufgrund seiner Supraleitfähigkeit unterhalb einer hohen Sprungtemperatur von 39 K ist das Magnesiumdiborid [8] das wohl bekannteste Borid. Der hohe Einfangquerschnitt von ^{10}B für thermische und hochenergetische Neutronen ermöglicht den Einsatz von Metallboriden als Neutronenfänger und für Bremsstäbe in der Nukleartechnik. [1]

Zur Darstellung von kristallinen Metallboriden werden im Allgemeinen sehr hohe Temperaturen von über 1000 °C benötigt. Zu den geläufigen Methoden zählen die [1]:

- direkte Synthese aus den Elementen;
- Reduktion von Metalloxiden mit Bor;

- Reduktion einer Mischung flüchtiger Halogenide ($MX + BX$) mit Wasserstoff an einem Metallgitter, einem glühenden Rohr oder in einem Plasma;
- Reduktion eines Borhalogenids mit einem Metall und eventuell mit Wasserstoff;
- elektrolytische Abscheidung aus Salzschnmelzen;
- Reduktion von Metall- und Boroxid mit Kohlenstoff;
- Reduktion von Metalloxiden (oder $M + B_2O_3$) mit Borcarbid;
- Reduktion einer Oxidmischung mit Metallen (z.B. Mg oder Al) durch eine Art Thermitreaktion.

Die letztgenannte Methode führt jedoch normalerweise zu verunreinigten Produkten und auch zu ternären Boriden. Generell sind bei diesen Reaktionswegen die Schwierigkeiten [1] darin enthalten, daß sehr hohe Temperaturen benötigt werden, daß die Produkte nichtflüchtig sind und daß dadurch die Aufreinigung erschwert wird. Aufgrund von hohen Aktivierungsenergien sind exakte Zusammensetzungen unter Umständen nicht einfach erhältlich.

Neben den oben beschriebenen Reaktionswegen zu kristallinen Metallboriden können mit alternativen Methoden amorphe Boride erzeugt werden. Hierzu zählt die extrem schnelle Abkühlung einer Schmelze. [9] Diese Synthesetechnik dient allgemein zur Darstellung von sogenannten metallischen Gläsern, die aus einem Übergangsmetall (z. B. Fe, Co, Ni, Mn, Cu) und einem Nichtmetall oder Halbmetall (z. B. B, C, P, Si) bestehen können. [9] Solche amorphen Legierungen werden in kompakter Form z. B. als Band, Film, Draht oder Plättchen erhalten. [9] Über metallische Gläser speziell aus Eisen und Bor mit Zusammensetzungen $Fe_{100-x}B_x$ zwischen z. B. $9 \leq x \leq 21$ [10] und 12 - 28 Atom-% B [11] wurde vielfach berichtet. Kristalline Niederschläge von Eisenboriden in einer ansonsten amorphen Legierung sind ebenfalls möglich. [12] Eine weitere Methode ist das Aufdampfen bzw. Kondensieren von dünnen Schichten auf Substrate. [9] Mit der Dampfabscheidung können im Vergleich zur Abschreckung einer Schmelze ein viel größerer Bereich an Zusammensetzungen abgedeckt werden. Als Beispiele hierzu seien für das System Eisen-Bor, mit bis zu 90 Atom-% Bor, Arbeiten von Chien et al. [13] und Hoving et al. [14] genannt. Ohnuma et al. [15] wiesen vom abgeschiedenem Material mit der Zusammensetzung $Fe_{80}B_{20}$ sowohl dessen Amorphizität als auch dessen Nanoskaligkeit nach. Als dritte Methode, um amorphe Boride darzustellen, wird das Mahlen z. B. in einer Kugelmühle eingesetzt. Dabei ist es möglich, das amorphe Produkt über eine Reaktion, die durch das Mahlen der Edukte ausgelöst wird, wie z. B. im Falle von Fe-B Pulvern von Jing et al. [16] demonstriert wurde, zu bilden. Das Produkt kann neben einer großen strukturellen und chemischen Inhomogenität zusätzlich Verunreinigungen, die vom Mahlwerkzeug selbst herrühren, aufweisen. Mit der mechanischen Bearbeitung ist es nichtsdestotrotz möglich, sowohl nanoskalige als auch nanokristalline Partikel zu erhalten.

Neben den genannten Methoden sind amorphe und zugleich nanoskalige Metall-Bor-Pulver naß-

chemisch zugänglich. Synthesen in Lösung wurden auch anhand der Darstellung von anderen nanoskaligen Substanzen z. B. Metalle, Metalloxide und Halbleitern etabliert. [17] Die Reaktionen können im Vergleich zu den oben genannten Festkörperreaktionen bei niedrigeren Temperaturen ablaufen. Ein weiterer Vorteil ist, daß die amorphen Produkte aufgrund ihrer Pulverform zur Weiterverarbeitung in praktisch jede beliebige Form kompaktiert bzw. gebracht werden können. Eine Variante der naßchemischen Synthese ist die Reaktion in inversen Mizellen bzw. über Mikroemulsionen. [18] Eine andere Möglichkeit ist die Reaktion eines Alkalimetallborhydrids mit einer Metallverbindung in Wasser und/oder in einem organischen Lösungsmittel. [19,20] Die ersten Untersuchungen zum angeführten Syntheseweg mit einem Alkalimetallborhydrid in Lösung, welcher unter der Bezeichnung Borhydridreduktion bekannt ist, gehen mindestens zurück auf Schlesinger et al. [21] Der metallhaltige Reaktionspartner kann z. B. ein Halogenid, ein Sulfat, ein Acetylacetonat, ein Oxid oder ein Acetat sein. Als Produkt wird ein röntgenamorphes Pulver, welches mit kristallinen Phase(n) wie z. B. im Falle von Fe-B-Pulvern mit Eisenoxiden, -boraten und elementarem Eisen gemischt sein kann, erhalten. [22–24]

Die strukturelle Charakterisierung und Identifizierung der Phasen im amorphen Präzipitat ist aufgrund einer fehlenden Fernordnung erschwert. Oftmals wurde zur Identifizierung des Niederschlags eine thermische Behandlung und daraus resultierender Kristallisation gewählt. Mit einer Eisenverbindung als Ausgangsstoff wurden als Kristallisationsprodukte Phasen im Fe-B, Fe-O und/oder Fe-B-O System erhalten. [22, 25–27] Es bietet sich jedoch an, das Präzipitat mit einer geeigneten Methode direkt zu untersuchen. Zur Bestimmung der Nahordnung von amorphen Substanzen kommen wenige Methoden wie z. B. die Mössbauerspektroskopie, die Elektronenenergieverlustspektroskopie und die Röntgenabsorptionsspektroskopie in Frage. Die Absorptionsspektroskopie bietet den Vorteil, die Nahordnung durch Anpassung eines Strukturmodells hinsichtlich von Koordinationszahlen, Bindungsabständen, -winkeln und Debye-Waller-Faktoren an die Meßdaten zu bestimmen. Als Beispiele, bei denen mittels Borhydridreaktion in Wasser synthetisierte Präzipitate röntgenabsorptionsspektroskopisch untersucht wurden, seien die Arbeiten von Fernandez-Barquin et al. [24] und Linderoth et al. [28] genannt. Soweit bekannt, wurden jedoch Präzipitate im System Fe-B, die in organischen Lösemitteln hergestellt wurden, bisher nicht mit dieser Methode untersucht.

Aufgrund einer fehlenden Fernordnung unterscheiden sich amorphe Boride z. B. in ihren elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ihren kristallinen Analoga. Zum Beispiel sind die elektrischen Widerstände hoch, die Koerzitivkräfte und die Hystereseverluste gering. [29] Aufgrund ihrer weichmagnetischen Eigenschaften finden sie technologische Anwendung. Bei amorphen Substanzen, die zudem nanopartikulär sind, dominieren aufgrund der reduzierten Korngröße Oberflächeneffekte und quantenmechanische Phänomene. Daraus ergeben sich Materialien mit neuen und verbesserten Eigenschaften. Solche Eigenschaften sind z. B. der Superparamagnetismus von Nanopartikeln, welcher z.B. für biomedizinische Anwendungen wie der Hyperthermie,

dem magnetischen Heizen und der gezielten Pharmakotherapie (Wirkstofffreisetzung am Zielort) essentiell ist. [30]

Die Motivation dieser Arbeit bestand darin, durch eine Borhydridreaktion in einem organischen Reaktionsmedium eisen- und borhaltige Nanopartikel zu synthetisieren, diese zu identifizieren und strukturell zu charakterisieren. Dabei werden das thermische und das magnetische Verhalten der Präzipitate untersucht und diskutiert.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Präparationsmethoden

2.1.1 Vakuum-Schutzgas-Technik

Luft- und/oder feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden in einem Handschuhkasten (Fa. MBraun, engl.: glove box) oder an einer Vakuum-Schutzgasanlage (Abb. 2.1) bestehend aus Glas mit Argon 4.6 (Fa. Air Liquide, Reinheit 99,996 Vol.-%) als Inertgas gehandhabt. Letztere besteht aus einem Vakuum- und aus einem Schutzgasstrang, die über fünf Zweiwegehähne miteinander verbunden sind. Die Reaktionsgefäße können über Butylkautschukschläuche an die Hähne angeschlossen und so mit der Apparatur verbunden werden. Die Arbeitsschritte wurden mit der sogenannten Schlenktechnik [31] durchgeführt, wobei wahlweise auf die Gefäße Vakuum gezogen oder diese mit Argon geflutet werden können. Ein Ventil (Fa. Rettberg), gefüllt mit einer Sperrflüssigkeit, reguliert den Überdruck. Es wurde in einem von einer Drehschieberölpumpe (Fa. Vacuubrand) erzeugtem Feinvakuum gearbeitet. Das Einsaugen von leichtflüchtigen Chemikalien in die Pumpe wurde durch die Zwischenschaltung von mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfallen verhindert.

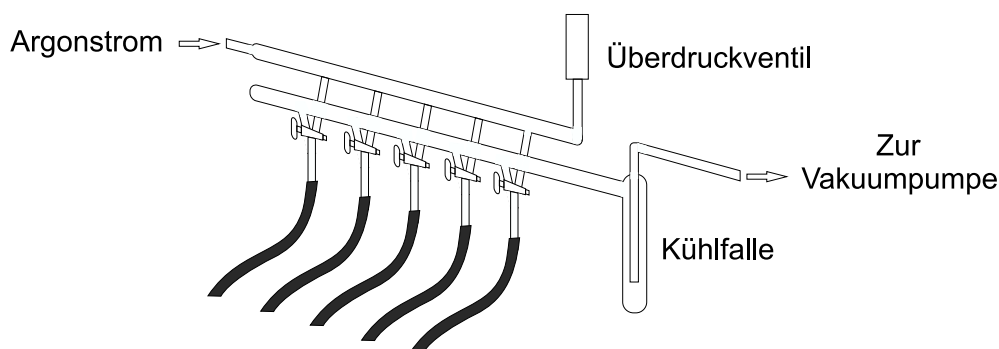


Abbildung 2.1: Schema einer Schutzgasanlage

2.1.2 Elektrischer Lichtbogenofen

Mit dem elektrischen Lichtbogenofen können sehr hohe Temperaturen (ca. 2500 - 3000 °C) erzeugt werden. Er wurde in dieser Arbeit sowohl für Synthesen als auch zum Verschmelzen von Metalltiegeln eingesetzt. Das Funktionsprinzip beruht auf der Ausbildung eines Lichtbogens zwischen zwei Elektroden. Hierzu wird das Gas (Argon) zwischen den Elektroden, einer Wolframnadelkathode

und einer wassergekühlten Kupferanode, beim Anlegen einer Spannung mittels Schweißgleichrichter Transtig 1600 (Fa. Fronius) ionisiert. Es kommt zum Stromfluß und somit zur Ausbildung eines Lichtbogens, sobald die Austrittsspannung für die Elektronen aus der Kathode aufgrund der entstehenden Hitze ausreichend niedrig ist.

2.1.3 Hochfrequenzinduktionsofen

Der Hochfrequenzinduktionsofen besteht aus einem Hochfrequenzgenerator AXIO 10/450 (Fa. HÜTTINGER) und einem Reaktor. Ersterer setzt sich aus einem Hochspannungsgenerator, einem Außenkreis und einem Induktor zusammen. An die Primärspule (Induktor) wird ein hochfrequentes Wechselfeld angelegt. Ein elektrisch leitfähiger Tiegel (Sekundärspule), der die Probe enthält, und aus Glaskohlenstoff SIGRADUR® (Fa. HTW Hochtemperatur-Werkstoffe) besteht, befindet sich innerhalb der Primärspule, ohne diese zu berühren. Durch Induktion entstehen im Tiegel Wirbelströme, die die Probe innerhalb des Tiegels erhitzen. Es können im Vergleich zur Wärmestrahlung z. B. im Muffelofen oder zur Flamme z. B. eines Brenners sehr viel höhere Leistungen übertragen werden. [32] Zur Temperaturmessung wurde ein Pyrometer Metis MS09 (Fa. Sensortherm) eingesetzt.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie dient zur qualitativen und quantitativen Identifizierung von Phasen und kann zur Kristallstrukturbestimmung eingesetzt werden. Zusätzlich können Erkenntnisse über die Größe der Kristallite im Pulver gewonnen werden.

Im Labor wird Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre [33] erzeugt. Darin werden Elektronen im Vakuum, die aus einer Kathode (z. B. aus Wolfram bestehend) thermisch emittiert wurden, im elektrischen Feld beschleunigt. Die Elektronen werden in einer gekühlten Anode (z. B. Molybdän oder Cobalt) abgebremst. Dabei wird ein Großteil ihrer kinetischen Energie in Form von Wärme und ein kleinerer in Form von elektromagnetischer Strahlung frei. Letztere besteht sowohl aus einem kontinuierlichen Spektrum an Wellenlängen (= Bremsstrahlung) als auch aus Wellenlängen, die für das Element, aus dem die Anode besteht, charakteristisch sind. Durch Beugung an einem Einkristall (z. B. Quarz oder Germanium) wird monochromatische Röntgenstrahlung erhalten.

Bei Röntgenbeugungsexperimenten wird ein Bündel paralleler Röntgenstrahlung auf eine Probe gerichtet. Dabei wird die Strahlung an den Elektronenwolken der einzelnen Atome gestreut. Eine kristalline Probe zeichnet sich dadurch aus, daß ihre Bausteine (Atome) in drei Dimensionen geordnet sind. Dies hat zur Konsequenz, daß gestreute Röntgenstrahlung völlig ausgelöscht wird mit

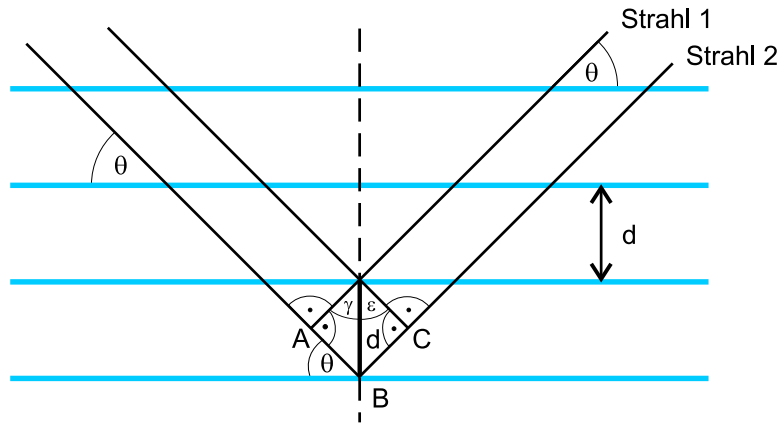


Abbildung 2.2: Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenen

Ausnahme von Wellenzügen, deren Weglängendifferenz ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung beträgt. Der Winkel, unter dem die gebeugte Strahlung auftritt, ist abhängig vom Netzebenenabstand d und der Wellenlänge und wird vom Braggschen Gesetz beschrieben als [33]:

$$2d\sin\theta = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

In Abbildung 2.2 legt Strahl 2 einen längeren Weg als Strahl 1 zurück. Die Differenz der beiden Wege ist die Summe der Teilstrecken $AB + BC$. Die Weglängendifferenz ist gleich $2d\sin\theta$, denn:

$$\gamma = 180^\circ - 90^\circ - (90^\circ - \theta)$$

$$\gamma = \theta, \text{ demzufolge } \varepsilon = \theta.$$

Es gilt

$$\sin\theta = \frac{AB}{d} \text{ und } \sin\theta = \frac{BC}{d}$$

$$d\sin\theta = AB \text{ und } d\sin\theta = BC$$

$$2d\sin\theta = AB + BC.$$

Wenn diese Gleichung die Braggsche Reflexionsbedingung (2.1) erfüllt, überlagern sich die beiden elektromagnetischen Wellen und sind somit in Phase, so daß konstruktive Interferenz auftritt. Die verstärkte Intensität wird als sogenannter Beugungsreflex vom Detektor registriert. Weiterhin kann Gl. 2.1 in drei Dimensionen aufspalten werden [33]:

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2} \cdot d_{hkl}^* \quad \text{mit } d_{hkl}^* = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (2.2)$$

Führt man die Basis-Vektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ein, läßt sich das Braggsche Gesetz formulieren als [33]:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hk \cdot a^* b^* \cos \gamma^* + 2hl \cdot a^* c^* \cos \beta^* + 2kl \cdot b^* c^* \cos \alpha^* \quad (2.3)$$

Dabei entsprechen die Vektoren $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ und die Winkel $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ den reziproken Basisvektoren $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, bzw. -winkeln α, β, γ , deren Beträge als Gitterparameter bezeichnet werden. Diese Basisvektoren spannen ein Parallelepiped auf, welches eine Elementarzelle beschreibt. Das Stapeln der Elementarzelle in drei Dimensionen ergibt den makroskopischen Kristall.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Proben wurden in einem STADI-P Transmissionsdiffraktometer (Fa. STOE & Cie) mit Co $K\alpha_1$ - bzw. Mo $K\alpha_1$ -Strahlung oder in einem PW 1050/25 Diffraktometer (Fa. Philips) in Reflektion (θ - 2θ -Geometrie) und mit Co $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Strahlung, Fe-Filter und Szintillationszähler gemessen. Im Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie befindet sich die Probe mit flacher Oberfläche auf einem Trägerplättchen. Beim Gerät mit Debye-Scherrer-Geometrie wird die zuvor in eine Glaskapillare (Fa. Hilgenberg, \varnothing 0,1 mm, 0,3 mm oder 0,5 mm) gefüllte Probe auf eine Halterung gesetzt und um die Kapillarlängsachse rotiert. Während der Messung erfolgt die Detektion der gebeugten Strahlen durch einen ortsempfindlichen Detektor (engl.: position sensitive detector, PSD), welcher die 2θ -Winkel auf dem Messkreis senkrecht zur Kapillarachse abfährt.

Die qualitative Auswertung der Pulverdaten erfolgte mit dem Programm WinXPOW. [34] Die in dem Programm implementierte PDF-Datenbank (engl.: powder diffraction file) [35] diente zum Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit experimentellen und berechneten archivierten Diffraktogrammen von Referenzsubstanzen anderer Autoren, und darausfolgend als Hilfe zur Identifizierung der Phase(n) in den Proben. Die in dieser Arbeit abgebildeten Ausschnitte von in der Literatur bekannten Strukturmodellen wurden mit dem Programm Diamond Version 3.2 gezeichnet. [36] Für die Anpassung von Strukturmodellen an die gemessenen Diffraktogramme mit der Rietveld-Methode wurde das Programm TOPAS [37] verwendet. Während des Verfeinerungsprozesses wurden unter anderem Untergrund-, Profil- und Strukturparameter optimiert. Die Differenz zwischen den berechneten Intensitäten und den gemessenen Intensitäten wird mit der nicht-linearen Methode der kleinsten Fehlerquadrate minimiert. Die Profilform eines realen Reflexes ergibt sich aus der Faltung verschiedener proben- und gerätebedingter Einflußfaktoren [38]:

$$Y(2\theta) = (W \times G) \times S \quad (2.4)$$

mit $Y(2\theta)$ = Faltungsprodukt = Reales Reflexprofil, W = Spektrale Verteilung der eingesetzten Strahlung, G = Geräteseitige Einflüsse, S = Probenseitige Einflüsse. Eine gute Linienprofilform wurde mit der modifizierten Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings Funktion (PV-TCHZ) oder der Pearson VII Funktion erreicht. Die Qualität einer Anpassung wird neben dem graphischen

Vergleich (Differenzkurve) anhand von Profil- und Struktur-R-Werten, von serieller Korrelation und von Korrelationsmatrizen beurteilt. Die Gütekriterien einer Anpassung sind definiert als (Handbuch TOPAS 4.2 [37]):

Profil-R-Wert, R_p (engl.: „R-Profile“, „R-Pattern“)

$$R_p = \frac{\sum_{m=1}^M |Y_{o,m} - Y_{c,m}|}{\sum_{m=1}^M |Y_{o,m}|} \quad (2.5)$$

Gewichteter Profil-R-Wert, R_{wp} (engl.: „R-Weighted-Profile“, „R-Weighted-Pattern“)

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{\sum_{m=1}^M w_m Y_{o,m}^2}} \quad (2.6)$$

Erwartete Profilanpassung, R_{exp} (engl.: „R-Expected“)

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{M - P}{\sum_{m=1}^M w_m Y_{o,m}^2}} \quad (2.7)$$

Güte der Profilanpassung, GOF (engl.: „Goodness of Fit“):

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M w_m (Y_{o,m} - Y_{c,m})^2}{M - P}} \quad (2.8)$$

„R-Bragg“, R_B :

$$R_B = \frac{\sum_{k=1}^N |I_{„o“,k} - I_{c,k}|}{\sum_{k=1}^N |Y_{„o“,k}|} \quad (2.9)$$

Durbin-Watson-Statistik, d :

$$d = \frac{\sum_{m=2}^M (\Delta Y_m - \Delta Y_{m-1})}{\sum_{m=1}^M (\Delta Y_m)^2} ; \quad \Delta Y_m = Y_{o,m} - Y_{c,m} \quad (2.10)$$

$Y_{o,m}$ sind die beobachteten und $Y_{c,m}$ die berechneten Daten am Punkt m . M ist die Anzahl der Datenpunkte und P ist die Anzahl der Parameter. Die Wichtung w_m eines Datenpunktes m ist bezüglich der Zählstatistiken definiert mit $w_m = 1/\sigma(Y_{o,m})^2$ wobei $\sigma Y_{o,m}$ der Fehler in $Y_{o,m}$ ist. Für die „beobachteten“ und berechneten Intensitäten des k -ten Reflexes stehen $I_{o,k}$ und $I_{c,k}$. Eine Vorzugsorientierung der Kristallite kann zu systematischen Veränderungen der Intensitätsverteilung und somit der Strukturparameter führen. Die Berücksichtigung dieses Effektes ist im Programm TOPAS 4.2 mittels Kugelflächenfunktionen einarbeitbar. [39]

Die Verbreiterung der Reflexe wird unter anderem durch die Größe der kohärent streuenden Gitterbezirke (Domänen) verursacht. Zur Erläuterung der Begriffe Kristallite und Domänen ist Abb. 2.3 gezeigt. Die Abbildung 2.3c und 2.3d verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Kristallit und

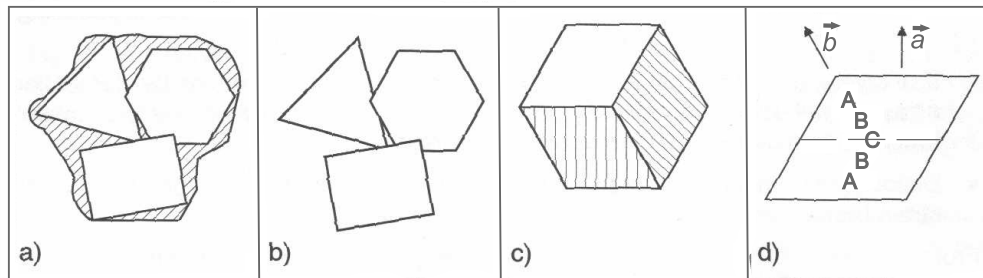


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Größenbegriffe a) Partikel- bzw. Korngröße, b) Kristallgröße, c) Kristallitgröße, d) Domänengröße. (aus TOPAS 2.0 Handbuch [40])

Domäne. Der Kristallit in 2.3c besteht aus zwei kohärent streuenden Domänen 2.3d, die mit einem Stapelfehler ABCBA verzwillingt sind (gestrichelte Linie). Das heißt, ein hkl-Reflex, dargestellt durch den Beugungsvektor \vec{a} kann durch zwei Domänen und einen Kristallit verursacht werden. Für einen hkl-Reflex dagegen mit dem Beugungsvektor \vec{b} können zwei Domänen und zwei Kristallite bestehen. Bereits 1918 wurde von Scherrer [41] die Abhängigkeit der Kristallitdicke $L_{hkl} = p \cdot d_{hkl}$ (p = Anzahl der Netzebenen hkl) von der Halbhöhenbreite γ erkannt:

$$L = \frac{K\lambda}{\gamma \cos \theta} \quad (2.11)$$

K ist ein Formfaktor, der z. B. bei sphärischen Primärteilchen mit 0,89 und bei würfelförmigen mit 0,94 eingeht. [33] Nach Stokes und Wilson [42] kann die integrale Reflexbreite β anstelle von γ verwendet werden:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (2.12)$$

Neben der Domänengröße tragen weitere Faktoren zur Peakverbreiterung bei. Dazu gehören die gerätebedingte spektrale und geometrische sowie eventuell die spannungsbedingte Linienverbreiterung. [33] Die Funktion der instrumentellen Auflösung variiert leicht mit 2θ . Darausfolgend kann diese Größe durch Messen eines geeigneten Standards bestimmt werden. Das instrumentelle

Profil wurde hier durch das Messen von Siliciumpulver als Standardreferenzsubstanz (Standard Reference Material® 640c, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg USA) berücksichtigt.

2.2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Beim Durchgang von monochromatischer Röntgenstrahlung durch Materie nimmt die Intensität der Strahlung mit der Anfangsintensität und exponentiell mit der Probendicke ab. Es gilt das Lambert-Beer-Gesetz:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (2.13)$$

mit I bzw. I_0 = Intensität der eintretenden bzw. austretenden Strahlung, μ = linearer Absorptionskoeffizient und x = Probendicke. [43] Der lineare Absorptionskoeffizient μ ist für Strahlung gegebener Wellenlänge eine für das jeweilige Material charakteristische Größe. Mit steigender Energie der Röntgenstrahlung fällt μ bis zu einem bestimmten Energiewert ab. Von da an nimmt μ abrupt wieder zu. Das Ansteigen korrespondiert mit der Emission eines kernnahen Elektrons (Photoelektrons) und kennzeichnet die Absorptionskante. Die minimale Energie, die zum Entfernen eines Elektrons aus einer inneren Schale nötig ist, ist $E_0 = h\nu_0$ (h = Plancksches Wirkungsquantum, ν_0 = Frequenz) und entspricht der Bindungsenergie des Elektrons. [43] Neben der Absorption finden weitere Prozesse [43] wie die elastische (Rayleigh-) und inelastische (Compton-) Streuung statt. Sie spielen im Vergleich zur Absorption mit Ausnahme bei niedrigen Strahlenergien und/oder leichten Elementen eine viel geringere Rolle. Die Relaxation des durch die Absorption angeregten Atoms kann z. B. durch Elektroneneinfang aus einer energetisch höherliegenden Schale und der daraus resultierenden Emission von Fluoreszenzstrahlung und der Bildung von Auger- und Sekundärelektronen erfolgen. [43] Der Zustand nach der Emission des Photoelektrons kann als vom absorbierenden Atom ausgesendete Kugelwelle betrachtet werden. Die Wellenlänge dieser Welle beträgt [43]:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}, \quad (2.14)$$

wobei k der Wellenzahlvektor ist:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)}. \quad (2.15)$$

Dabei geben E die Röntgenphotonenenergie, E_0 die Energie der Absorptionskante, m die Elektronenmasse und \hbar den Quotient aus h und 2π an. Die Abnahme des Absorptionskoeffizienten nach der Kante erfolgt monoton. Gibt es in der Nähe des Atoms ein weiteres Atom, so wird die emittierte Welle an dem Nachbaratom zurückgestreut, so daß eine zurückkommende Elektronenwelle produziert wird. Der Endzustand ist die Summe bzw. Interferenz aus emittierter und der von

jeweils jedem Nachbaratom aus zurückgestreuter Elektronenwelle. Die Interferenz kann konstruktiv oder destruktiv sein und verursacht somit die oszillierende Variation von μ versus E , bekannt als ausgedehnte Röntgenabsorptionsfeinstruktur (engl.: extended X-ray absorption fine structure, EXAFS). [43] Die Feinstruktur kann sich bis über 1000 eV erstrecken, wobei die Amplitude 1-20 % der Kantenamplitude beträgt. EXAFS ist bereits seit 1931 bekannt (Kronig [44, 45]), der vollständige strukturelle Informationsgehalt dagegen erst seit den Arbeiten von Stern, Lytle und Sayers [46, 47]. Die Amplitude und Frequenz der Feinstruktur sind abhängig sowohl von der Art und den Bindungsverhältnissen der Nachbaratome als auch vom Abstand dieser zum Absorberatom. Die mathematische Beschreibung erfolgte in Form der sogenannten short-range single-electron single-scattering theory (engl.). [46–51] Die Differenz zwischen Absorptionskoeffizient μ und Absorptionskoeffizient des Untergrundes μ_0 dividiert durch μ_0 ergibt den modulierten Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}. \quad (2.16)$$

Zum Herstellen einer Beziehung zwischen $\chi(E)$ und strukturellen Parametern, ist es notwendig, die Photonenenergie in den Photoelektronenwellenvektor k (2.15) zu konvertieren. Die anschließende Transformation von $\chi(E)$ im Energieraum zu $\chi(k)$ im k -Raum führt zu:

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_0^2(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{\frac{-2R_j}{\lambda_j(k)}} \frac{\sin[2kR_j + \phi_{ij}(k)]}{kR_j^2}. \quad (2.17)$$

N_j ist die Anzahl der Nachbaratome, $F_j(k)$ die Amplitude jeder an einem Nachbaratom vom Typ j zurückgestreuten Welle mit einem Debye-Waller-Faktor σ_j im Abstand R_j . Der Debye-Waller-Faktor steht für thermische harmonische Schwingungen und statische Unordnung unter der Annahme einer Gaußschen Paarverteilung. ϕ_{ij} ist die Phasenverschiebung, die das Photoelektron erfährt (i = Absorberatom). Der inelastische Teil der Streuung an Nachbaratomen und dem Medium dazwischen findet sich im Term $e^{\frac{-2R_j}{\lambda_j(k)}}$ wieder mit λ_j als mittlere freie Weglänge des Photoelektrons. Die Amplitudenreduktion aufgrund von Sekundäreffekten wie Anregungen der am Absorberatom verbliebenen schwach gebundenen Elektronen auf ein höheres Energieniveau (engl.: shake-up) oder ins Kontinuum (engl.: shake-off) wird durch $S_0^2(k)$ ausgedrückt. [43] Die Gleichung 2.17 beruht auf der Annäherung der vom Absorberatom ausgesendeten und an den Nachbaratomen rückgestreuten Kugelwellen in Form von ebenen Wellen (engl.: plane-wave theory). Diese Annäherung gilt jedoch nur für Bereiche mit einem nicht zu kleinen k -Wert. Und die Gleichung wurde unter der Annahme erstellt, daß das Photoelektron jeweils an nur einem Nachbaratom (bzw. einschließlich von Rückstreuungen am Absorberatom) gestreut wird. Weitere Fortschritte in der EXAFS-Analyse wurden durch die Einführung von Mehrfachstreuungsprozessen, deren Wichtigkeit mit steigendem Wellenvektor oberhalb der ersten Koordinationsschale zunimmt, und durch die Behandlung der Kugelwellen als solche (engl.: curve-wave theory) erreicht und besonders im

Zuge von computergestützten quantenmechanischen Berechnungen verbessert. [52–55] Für die EXAFS-Analyse wird von einem Strukturmodell ausgegangen. Aus diesem wird ein EXAFS-Spektrum anhand von theoretisch berechneten Streuamplituden und Phasen für jeden Streupfad erstellt. Daraufhin wird dieses bzw. dessen Fourier-Transformierte an das experimentelle Spektrum (Fourier-Transformierte) angepaßt. Dabei können für jeden Streupfad unter anderem strukturelle Parameter wie die Koordinationszahl, der Abstand zwischen Absorberatom und Streuatom und der Debye-Waller-Faktor bestimmt werden. Für Mehrfachstreupfade sind die Parameter in analoger Weise definiert. [56] Da die Parameter miteinander korrelieren können, ist es nötig, diese in physikalisch sinnvoller Weise festzuhalten oder nur beschränkt bzw. innerhalb bestimmter Grenzen freizugeben. Ein Beispiel für eine Korrelation wäre die Zunahme des Debye-Waller-Faktors während einer Verfeinerung, die zu einer Abnahme der Amplitude führt, und durch die Erhöhung der Koordinationszahl angeglichen werden würde. Aufgrunddessen käme es zwar zu einer guten Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Kurve, tatsächlich wäre dadurch die Koordinationszahl jedoch zu hoch bestimmt worden. Die maximale Anzahl an Parametern N , die mit einer Anpassung bestimmt werden können, ist gegeben durch [43]:

$$N \approx \frac{2 \cdot \Delta k \cdot \Delta E}{\pi}. \quad (2.18)$$

Dabei steht Δk für den gewählten Bereich im k -Raum und ΔR für den Bereich im R -Raum, in welchem die Fourier-Transformierte angepaßt wird.

Die Struktur des Röntgenabsorptionsnahkantenbereiches (engl.: X-ray absorption near edge structure, XANES) [57,58] erstreckt sich von ungefähr 20 eV vor der Absorptionskante bis zum Beginn des EXAFS-Bereiches. Die XANES wird durch verschiedene Prozesse verursacht. Dazu gehören die durch die Röntgenenergie ausgelösten Anregungen von Elektronen aus kernnahen Niveaus auf unbesetzte Energieniveaus nahe des Fermi-Niveaus. Dabei gelten die quantenmechanischen Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta m = 0, \pm 1 \quad (2.19)$$

wobei l die Drehimpulsquantenzahl und m die magnetische Quantenzahl darstellen. Es gibt XANES-Spektren, in denen dipol-verbotene Übergänge, wie z. B. von $1s$ nach $3d$, dennoch beobachtet werden. Zum Beispiel tritt im XANES-Spektrum der Ti K-Kante von Ba_2TiO_4 , in welchem die Ti-Atome tetraedrisch von O-Atomen koordiniert sind, ein Vorkantenpeak auf. [59] Das Erscheinen solcher Peaks wird mit Hybridorbitalen erklärt. Bei Ba_2TiO_4 ist dies eine Hybridisierung zwischen Ti $3d$ - und O $2p$ -Orbitalen, so daß der für einen erlaubten Übergang erforderliche p -Charakter beigemischt wird. Mit steigender Röntgenenergie kommt es zur Ionisation, so daß kurz nach der Absorptionskante (ab ungefähr 10 eV) das Photoelektron, dessen kinetische Energie in dieser Region sehr gering und dadurch die mittlere freie Weglänge sehr lang ist, an einer großen Anzahl von Nachbaratomen gestreut werden kann. Im Gegensatz dazu besitzen Photoelektronen

im EXAFS-Bereich eine höhere kinetische Energie, so daß Einfachstreu- prozeße dominieren. Die XANES enthält sowohl elektronische als auch strukturelle Informationen. [59] Die Lage und die Form der Absorptionskante hängen von der Art und Anzahl der unmittelbaren Nachbaratome, von der Ladung und der Koordination geometrie des Absorberatoms ab.

Die quantitative Interpretation der XANES wird im Gegensatz zu der der EXAFS dadurch erschwert, daß für Erstere kein (einfacher) analytischer Ausdruck existiert. Die Merkmale eines XANES-Spektrums können nichtsdestotrotz als eine Art Fingerabdruck durch den Vergleich mit den Merkmalen von geeigneten Referenzspektren zum Einen strukturellen und/oder elektronischen Parametern zugeordnet als auch zum Anderen zur Phasenidentifizierung herangezogen werden. Zwei weitere Herangehensweisen stellen das Durchführen einmal von *ab initio* Mehrfachstreuungsberechnungen oder aber von Bandstrukturrechnungen zur Bestimmung von elektronischen Zustandsdichten dar. [60] Dabei ist es wichtig, daß der Einfluß der sogenannten (engl.) „core-holes“ berücksichtigt wird. Trotz großer Fortschritte bezüglich theoretischer Berechnungen ist die XANES momentan noch nicht vollständig quantitativ analysierbar.

Die XAFS-Technik mit Synchrotron-Strahlung [43] ist ein wichtiges Werkzeug für die strukturelle Analyse, besonders dort, wo konventionelle Beugungsmethoden nicht anwendbar sind. Synchrotronstrahlung, die in einem Teilchenbeschleuniger durch die gekrümmte Bahnbewegung der sich mit relativistischer Geschwindigkeit bewegenden Ladungsträger generiert wird, besitzt gegenüber der in Röntgenröhren oder mit Radionuklid-Quellen erzeugten Röntgenstrahlung den Vorteil einer extrem hohen Photonenflussdichte. Als weitere Vorteile sind zu nennen: Einstellung über einen weiten Energiebereich mit kontinuierlichem Spektrum, hohe Kollimation, Ebenen-Polarisierung und präzise getrennte, gepulste Zeitstruktur.

Die für die Analyse zuvor erforderliche Reduktion der Meßdaten erfolgte mit dem Programm WinXAS Version 3.2 [61] in mehreren Schritten. Zuerst wurde die Energie mit Hilfe eines Referenzspektrums von einer Eisenfolie, welche zusammen mit den Proben gemessen wurde, kalibriert. Dazu wurde die Energie der Absorptionskante im Referenzspektrum über die Nullstelle der zweiten Ableitung bestimmt und vom tabellierten Wert (7,112 keV) subtrahiert. Die Kantenenergien der Probenspektren wurden um diese Differenz korrigiert. Der zweite Schritt beinhaltete eine Korrektur des Untergrundes. Sowohl im Vorkanten- als auch im Nachkantenbereich wurden Polynomfunktionen an die Absorptionskurve angepaßt und anschließend vom gesamten Spektrum abgezogen. Auf diesen Schritt folgte die Normalisierung, d. h. der Kantenhub wurde auf eins gesetzt. Daraufhin wurde die Energielage der Absorptionskante mit einer Prozedur, die der der Energiekalibrierung entspricht (s. o.), festgelegt. Die Umwandlung in den k -Raum konnte dabei nach der Gleichung 2.15 erfolgen. Die darauffolgende Anpassung mit einer kubischen Spline-Funktion diente der Ermittlung der atomaren Absorption μ_0 und der Berechnung von $\chi(k)$ nach:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (2.20)$$

im EXAFS-Bereich. Im letzten Schritt wurde die Fourier-Transformierte $FT(\chi(k))$ berechnet. Der Ausgangspunkt für die Anpassung ist ein Strukturmodell. Aus diesem werden mit dem Programm FEFF [56] eine Summe von XAFS-Funktionen, bestehend aus Streuamplituden und Phasenverschiebungen, theoretisch berechnet. Zuvor wurden mit dem Programm ATOMS [62] die Strukturmodelldaten in eine für FEFF geeignete Eingabedatei umgewandelt. Die Anpassungen wurden mit dem Programm WinXAS [61], welches mit der nicht-linearen Methode der kleinsten Fehlerquadrate arbeitet, ausgeführt. Die Ergebnisse wurden anhand der im Programm WinXAS implementierten und im Folgenden benannten Gütekriterien [63] evaluiert:

$$R - \text{Wert} / \% = \frac{\sum_{i=1}^N |y_{exp}(i) - y_{theo}(i)|}{\sum_{i=1}^N |y_{exp}(i)|} \cdot 100 \quad (2.21)$$

$$\chi^2 = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^N [y_{exp}(i) - y_{theo}(i)]^2 \quad (2.22)$$

$$\text{Reduziertes } \chi^2 = \frac{1}{(N - np)\sigma^2} \sum_{i=1}^N [y_{exp}(i) - y_{theo}(i)]^2 \quad (2.23)$$

mit N = Anzahl der Datenpunkte, np = Anzahl der freilaufenden Parameter, σ = abgeschätzter experimenteller Fehler, y_{exp} = experimentelle bzw. y_{theo} = theoretische Datenpunkte. Als weitere Gütefaktoren wurden sogenannte F -Tests und Vertrauensintervalle berechnet, um die Signifikanz jedes einzelnen angepaßten Parameters beurteilen zu können. Das Vertrauensintervall ergibt sich durch die Variation des Parameterwertes um bis zu z. B. 5 % und der anschließenden Verfeinerung, bei der dieser Parameter nicht mit angepaßt wird. Die Prozedur wird schrittweise solange mit zunehmenden bzw. abnehmenden Parameterwerten wiederholt, bis der neue R -Wert den ursprünglichen R -Wert um mehr als 5 % überschreitet. Beim F -Test wird ebenfalls jeder Parameter zu einem bestimmten Prozentsatz variiert und während der Verfeinerung konstant gehalten. Durch den anschließenden Vergleich zwischen ursprünglicher und neuer Fourier-Transformierten ergibt sich ein F -Wert zwischen null und eins. Null bedeutet einen starken signifikanten und eins einen nicht signifikanten Unterschied im R -Wert und somit eine starke Korrelation der Verfeinerungsparameter.

Die XAFS-Experimente wurden am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) an der A1- und der E4-Messstation im Hamburger Synchrotron Labor (HASYLAB) sowie am ANKA des Karlsruher Institute of Technology (KIT) an der Meßstation XAS durchgeführt. Bei den Messungen der Fe K-Kante (7112 eV) wurde ein Energiebereich von 6950 eV bis 8100 eV im Transmissionsmodus bei Raumtemperatur abgetastet. Für die Kalibration der Röntgenenergie wurde eine dünne

Fe-Metallfolie gemessen.

Die Präparation bestand aus dem Vermengen der Probe mit ca. 70 mg Polyethylen (Fa. Merck, Uvasol®) als Matrixkomponente und dem anschließenden Pressen einer homogenen Tablette (Ø13 mm, 10 t, 5 min). Die benötigte Masse der Probe wurde zuvor mit dem Programm XAFSmass [64] berechnet. Die Präparation wurde mit allen Proben mit Ausnahme der Referenzsubstanzen FeB, Fe₂B, Fe₃BO₅, α-Fe₂O₃ und α-Fe in einem Handschuhkasten durchgeführt.

2.2.3 Elektronenmikroskopie

Mit Hilfe eines Elektronenmikroskops [65–67] wird im Vergleich zum Lichtmikroskop ein viel höheres Auflösungsvermögen erhalten und ein höherer und breiterer Vergrößerungsbereich abgedeckt. Die physikalische Ursache hierfür sind die bedeutend kleineren Wellenlängen der im Elektronenmikroskop beschleunigten Elektronen im Vergleich zu den Wellenlängen des sichtbaren Lichtes. Elektronen besitzen nach dem Konzept des Welle-Teilchen-Dualismus sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften. Die Wellenlänge λ eines Elektrons ist über die deBroglie-Beziehung definiert [65]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (2.24)$$

mit h = Plancksches Wirkungsquantum, p = Impuls, m = Masse des Elektrons und v = Geschwindigkeit des Elektrons.

Aus Gleichung 2.24 ist ersichtlich, daß das Auflösungsvermögen d nach E. Abbe in Gleichung 2.25 umso größer ist, je höher die Geschwindigkeit der Elektronen und darausfolgend je kürzer deren Wellenlänge ist [65]:

$$d = \frac{0,61 \cdot \lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (2.25)$$

mit n = Brechzahl des Mediums, α = Apertur (halber Öffnungswinkel der Linse) und $n \sin \alpha$ = numerische Apertur. Das Auflösungsvermögen hängt nicht nur von der Beschleunigungsspannung, sondern auch von der Art und Qualität der Herstellungstechnik des Präparates und der Qualität der Linsensysteme bzw. der Größe der Linsenfehler ab.

Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) sind unter optimalen Voraussetzungen bis zu 10⁶-fache Vergrößerungen möglich und bis zu etwa 0,1 nm auflösbar. Die Proben müssen durchstrahlbar und daher sehr dünn sein. Die Probendicke hängt von der Probenpräparation ab. Je dicker die Probe, desto größer ist der Linsenfehler chromatische Aberration. Er beruht auf Differenzen in den Geschwindigkeiten der Elektronen, was sich wiederum in einem verschmierten Bild äußert. Ein weiterer, das Auflösungsvermögen reduzierender Faktor, ist die sphärische Aberration, auch Öffnungsfehler genannt. Darunter wird die durch die Objektivlinse stärkere Fokussierung der achsenfernen Strahlen im Vergleich zu den achsennahen Strahlen verstanden. Der Öffnungsfehler

steigt mit der dritten Potenz und die chromatische Aberration linear mit der Apertur α an. Beide Fehler können nur bis zu einem gewissen Grad reduziert werden, da die korrigierenden Größen miteinander korrelieren. Neben den genannten Fehlern tritt Astigmatismus bei einer nicht perfekten Linsensymmetrie auf. Diese wird z. B. durch Verunreinigungen von den Proben verursacht und zeigt sich in einer Verzerrung des Bildes. Der Astigmatismus ist mit sogenannten Stigmatoren korrigierbar.

Bei der Elektronenquelle (Elektronenkanone), mit der ein monochromatischer Elektronenstrahl generiert wird, kann es sich um einen thermischen Emitter oder um eine Feldemissionskanone handeln. Erstere besteht aus einer stromdurchflossenen und dadurch sich erheizenden Kathode z. B. ein haarnadelförmiger Wolfram-Glühfaden (Haarnadelkathode) oder ein speziell orientierter Lanthanhexaborid-Einkristall (Spitzenkathode), dem Wehnelt-Zylinder und der Anode. Wenn eine Spannung angelegt wird, heizt sich die Kathode aufgrund der entstehenden Ohmschen Wärme auf. Bei einer genügend hohen Temperatur, können Elektronen Energieniveaus oberhalb des Vakuumniveaus besetzen und aus dem Kathodenmaterial ins Vakuum austreten. Die Elektronen treten nicht nur an der Kathodenspitze, sondern auch rundherum aus. Um die großen Winkel in Bezug auf die optische Achse zu vermeiden, wird der Wehnelt-Zylinder eingesetzt, der die Emission an den Kathodenflanken unterdrückt und den Strahl konzentriert. Dann werden die Elektronen zur Anode hin beschleunigt. Die Feldemissionskanone funktioniert in der Weise, daß aufgrund einer angelegten Spannung zwischen Wolfram-Kristallspitze, die einen extrem kleinen Krümmungsradius besitzt, und erster Anode und den daraus resultierenden sehr starken elektrischen Feldern, Elektronen „herausgesaugt“ werden (Tunneleffekt); welche auf die zweite Anode hin beschleunigt werden.

An der Anode treten die Elektronen durch eine Öffnung und passieren die verschiedenen Linsensysteme in der Säule, wobei der Strahl gebündelt und fokussiert wird. Bei den Linsen handelt es sich um stromdurchflossene Spulen, die elektromagnetische Felder erzeugen. Mit den Linsen läßt sich eine Scharfstellung und Justierung erreichen, indem die Stromstärken und darausfolgend die Linsen-Brennweiten geändert werden. Das Beleuchtungssystem mit seinen Kondensorlinsen und Aperturblenden dient dazu, einen definierten Bereich der Probe zu beleuchten. Dafür wird der Elektronenstrahl verdichtet und auf die Probenebene projiziert, so daß der Aperturwinkel festgelegt wird. Die Objektivlinse sammelt die Elektronen, die durch die Probe gegangen sind, in einem Zwischenbild und mit dem Projektivlinsensystem wird die Nachvergrößerung des TEM-Bildes erreicht.

Der Strahl kann mit der Probe auf verschiedenen Wegen oder auch gar nicht wechselwirken. Mögliche Wechselwirkungen sind z. B. elastische und inelastische Streuungen der Elektronen. Je dicker die Probenschicht und je größer die Ordnungszahl, desto mehr Streuprozesse finden an einer Probenstelle statt. Zudem führt eine größere Probendicke auch zu höherer Elektronenabsorption und

umso größer ist die Gefahr der Erwärmung, die zur Zerstörung der Probe führen kann. Je größer die Elektronendichte in den Atomen, desto größer der Winkel zwischen gestreuten Elektronen und optischer Achse. Die Unterschiedlichkeit der Wechselwirkungen in verschiedenen Probenbereichen bewirkt den Streuabsorptionskontrast im Bild. Leichte Atome wie Kohlenstoff, Bor und Stickstoff streuen nur gering und würden zu kontrastarmen TEM-Bildern führen. Wenn mit der Objektivaperturblende, auch Kontrastblende genannt, nur die unter größerem Winkel gestreuten Elektronen durchgelassen werden, wird eine Dunkelfeldabbildung hergestellt. Wenn dagegen nur die unter kleinen Winkeln gestreuten und ungestreuten Elektronen passieren dürfen, ergibt sich eine Hellfeldabbildung auf dem Leuchtschirm, wobei die Bereiche aus denen die elastisch gestreuten Elektronen stammen, dunkel erscheinen. Eine andere Kontrastart, der Beugungskontrast, entsteht in kristallinen Proben, wenn die Elektronenstrahlen nach dem Bragg'schen Gesetz an den Netzebenen, d. h. elastisch und unter großen Winkeln, gebeugt werden. Dies hängt von der Orientierung der Probe bzw. dem Kristallgitter zum Strahl ab. Hierzu kann die Probe verkippt werden. Die dritte Kontrastart tritt nur bei niedriger Ordnungszahl der Probenatome und/oder wenn die Probe sehr dünn ist, auf. Eine Mehrfachstreuung der Primärelektronen findet nicht statt. Der Bildkontrast kommt durch Unterschiede der Phasen von unelastisch gestreuten Elektronen und Primärelektronen zustande und wird daher als Phasenkontrast bezeichnet. Vor dem Projektiv befindet sich eine Zwischenlinse, die auch als Beugungslinse bezeichnet wird. Diese Linse kann so eingestellt werden (Beugungsmodus), daß nicht das erste Zwischenbild, sondern die hintere Brennebene des Objektivs mit dem Beugungsmuster, welches sich aus scharfen Punkten bzw. Ringen (bei Polykristallinität) zusammensetzt, auf dem Endbildschirm abgebildet wird. Das Beugungsmuster läßt Rückschlüsse auf die Kristallstruktur (interatomare Abstände, Symmetrie) zu. Im Falle von amorphen Proben sind die Beugungsringe diffus.

Das Detektorsystem kann eine CCD-Kamera (engl.: charge coupled device, CCD) mit vorgeschaltetem Phosphor- oder YAG-Szintillator beinhalten. Der Szintillator wird eingesetzt, um Strahlenschäden durch die Strahlelektronen zu vermeiden. Er wandelt die ankommenden Elektronen in Photonen um. Die CCD-Kamera überführt die Photonen in elektrische Ladungen und zählt die Anzahl der Ladungen, die der ursprünglichen Anzahl der zu detektierenden Elektronen entspricht. Um elektronischen Lärm, der von der Elektron-Photon-Umwandlung im Szintillator und Photon-Elektron-Umwandlung im Detektor stammt, zu reduzieren, wird eine CCD-Kamera mittels Peltier-Kühler auf -30 bis -50 °C gekühlt.

Die Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops (REM) [66, 67] beruht auf den Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls, welcher zeilenweise über die Probenoberfläche bewegt (gerastert) wird, mit der Probe und der anschließenden simultanen Detektion der Signale, um das Objekt nach dem Fernsehprinzip abzubilden. Das Rasterelektronenmikroskop ist ebenso wie das Transmissionselektronenmikroskop aus einem Pumpsystem zur Erzeugung eines Vakuums, elektronenoptischer Säule, Probenkammer (zum Ein- und Ausschleusen der Probe) und Detektoren

aufgebaut. In der Säule sind Kondensorlinsen, Ablenkspulen und Objektivlinsen zwischen Elektronenquelle und Präparat angeordnet. Der Durchmesser vom Elektronenstrahl wird durch Fokussierung mittels Objektivlinse sehr klein eingestellt, da hiervon die Auflösung abhängt. Aufgrund von elastischen und inelastischen Wechselwirkungen der Primärelektronen mit der kompakten Probe treten Kathodolumineszenz (Strahlung im Infrarot-, Ultraviolett- und sichtbaren Bereich), Röntgenstrahlung (s. Abschnitt 2.2.5), Sekundär- und Rückstreuelektronen auf. Das Probenvolumen, in welchem die Streuprozesse stattfinden, wird mit der Form einer „Birne“ verglichen und hängt von der Strahlenergie (ca. 1 bis 30 keV) und der mittleren Ordnungszahl der Atome ab. Ein Teil der Primärelektronen überträgt durch inelastische Streuprozesse seine Energie auf die Elektronen der Probenatome, so daß sich von diesen nun kinetisch energiearmen Elektronen (bis ca. 50 eV) nur diejenigen, die sich in Oberflächennähe (innerhalb weniger Nanometer) befinden, aus der Probe austreten können und unter dem Begriff Sekundärelektronen zusammengefaßt werden. Mit ihnen wird die Topographie der Oberfläche abgebildet, weil die Anzahl der Sekundärelektronen durch den Winkel zwischen Elektronenstrahl und Austrittsflächennormalen bestimmt wird. Einfallende Elektronen, die über fast das gesamte Eindringvolumen überwiegend inelastisch mit einem Winkel größer als $\pi/2$ gestreut werden, verlassen die Probe und werden als Rückstreuelektronen bezeichnet. Je höher die Ordnungszahl der Atome, desto mehr Rückstreuelektronen entstehen, dies wiederum führt zu helleren Stellen im Bild (Materialkontrast) und gibt somit Aufschluß über die Zusammensetzung bzw. Materialunterschiede in der Probe. Zum Nachweis der Signale werden für die Rückstreuelektronen z. B. ein Halbleiterdetektor und für die Sekundärelektronen eine Szintillator-Photomultiplier-Kombination eingesetzt.

Aufgrund begrenzter Meßzeit wurden mehrere Elektronenmikroskope in Anspruch genommen. Die Transmissionselektronenmikroskope waren ein JEM 2200 FS (Fa. JEOL, Standort des Gerätes: Universität Hamburg) betrieben mit 200 kV und auch zur energiedispersiven Röntgenspektroskopie einsetzbar, ein CM300 UT (Fa. Philips, Standort des Gerätes: Universität Hamburg) betrieben mit 200 kV, und mit einem EDS-Detektor (Fa. EDAX) sowie ein mit 200 kV betriebenes Tecnai G2 Sphera (Fa. FEI, Standort des Gerätes: University of California, Santa Barbara, USA). Als Rasterelektronenmikroskope wurden ein XL40 Sirion FEG (Fa. FEI, Standort des Gerätes: University of California, Santa Barbara, USA) mit einem Detektor für die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (Fa. Oxford) und ein 6400-JSM (Fa. JEOL) mit EDS-Detektor (Fa. Oxford) verwendet.

Die Probenpräparation bestand aus dem Auftragen der Probenlösung (Toluol) auf ein mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetzchen für die TEM- oder der Pulverprobe auf eine mit Kohlenstoff beschichtete Klebefolie für die REM-Messungen. Für die REM-Aufnahmen wurden die Proben anschließend mit Palladium bedampft.

2.2.4 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: electron energy loss spectroscopy, EELS) beinhaltet die Analyse der Energieverteilung eines anfangs monoenergetischen Elektronenstrahls nach der Wechselwirkung mit Materie. [68] Hierzu wird der transmittierte Strahl in ein Spektrometer geleitet. Beim Durchgang der Primärelektronen durch die Probe finden neben inelastischen auch elastische Wechselwirkungen statt. [67] Letztere zeigen sich im Spektrum als sogenannter Nullverlustpeak (engl.: zero-loss peak, ZLP) bei einem Energieverlust ΔE der Elektronen von ca. 0 (< 1 eV). Die Region bei ca. $\Delta E = 10$ eV entlang der Energieverlustachse dagegen basiert auf Inter-, Intra- und Plasmonenanregung (engl.: low-loss region). Bei Energieverlusten von kernnahen Elektronen > 100 eV hat die Ionisierung von Atomen stattgefunden und die zugehörigen Ionisationskanten treten im Spektrum (engl. high-loss region) auf. Die Intensität dieser drei Bereiche im Spektrum verhält sich zueinander ungefähr wie $1 : 10^{-1} : 10^{-4}$.

Physikalische Grundlage bildet die Elektronenbindungsenergie der n -ten Schale in einem Atom [67]:

$$E_n = -R \frac{(Z - \sigma_n)^2}{n^2} \quad (2.26)$$

mit R = Rydberg-Konstante, Z = Ordnungszahl, n = Hauptquantenzahl, σ_n = Abschirmung der Kernladung durch die übrigen Elektronen. Für die Anregung in ein unbesetztes Niveau oberhalb des Fermi-Niveaus muß die Bindungsenergie mit Hilfe des einfallenden energiereichen Elektrons überwunden werden. Zurück bleiben ein angeregtes (ionisiertes) Atom und ein um den Betrag der Bindungsenergie ärmeres (inelastisch gestreutes) Elektron. Die Zahl der inelastisch gestreuten Elektronen steigt mit jeder inneren Schale und somit bei einem bestimmten Energieverlust an, so daß im Spektrum sogenannte Ionisationskanten sichtbar werden, die für die jeweilige Schale und somit für das jeweilige Element spezifisch sind. Ein EEL-Spektrum stellt die Auftragung des differentiellen Streuquerschnitts der Atome des Objekts $d^2\sigma / (d\Delta E \cdot d\Omega)$ für den Energieverlust ΔE und den Raumwinkel $d\Omega$ (Öffnungswinkel Ω des Spektrometers) dar. [67] Die Streuwahrscheinlichkeit nach der Kante hat ungefähr den folgenden Verlauf [67]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Delta E \cdot d\Omega} = A \cdot (\Delta E)^{-s(\alpha)} \quad (2.27)$$

mit α = Apertur des Spektrometers. Der Untergrund, mit einem ähnlichen Verlauf wie in 2.27, setzt sich zusammen aus der Überlagerung der Ausläufer aller Streubeiträge für Energieverluste ΔE unterhalb der betrachteten Kante plus den Beiträgen aus Mehrfach- und apparatebedingter Streuung. [67] Die EELS kann Informationen [66] zur chemischen Zusammensetzung und zur elektronischen Zustände Verteilung liefern. Die elektronische Struktur wird durch eine Vielzahl von ortsabhängigen Faktoren beeinflusst; dazu zählen die Ionenladung, der Valenzzustand, die Umgebungssymmetrie und der Abstand der nächsten Nachbarn.

Die Messungen wurden mit einem Transmissionselektronenmikroskop 3010 (Fa. JEOL) inklusive

Parallel-EELS DigiPEELS 766 (Fa. Gatan) durchgeführt. Die Proben wurden für die Messungen vorbereitet, indem sie in Pulverform oder als Tropfen einer kolloidalen Lösung auf die kohlenstoffbeschichteten Kupfernetzchen (Fa. Plano) aufgetragen wurden. Ein Überschuß an Lösung wurde durch das Aufsaugen mit Filterpapier entfernt. Die im Transmissionselektronenmikroskop aufgenommenen Elektronenenergieverlustspektren wurden untergrundkorrigiert und die Mehrfachstreuanteile über eine Fourierentfaltung entfernt. Zur Untergrundkorrektur wurde ein Fensterbereich vor der Kante ausgewählt, angepaßt und extrapoliert.

2.2.5 Energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

Mit der Röntgenspektroskopie [66, 67] ist es möglich, an einer Probe eine qualitative und (semi-)quantitative Elementanalyse durchzuführen. Im Elektronenmikroskop kann der einfallende Elektronenstrahl mit der Probe inelastisch wechselwirken, indem in den Atomen kernnahe Elektronen durch Zusammenstöße entfernt und die Atome dadurch ionisiert werden. Daraufhin werden die „Lücken“ durch Elektronen aus energetisch höher liegenden Schalen aufgefüllt. Dabei wird Energie in Form von für das jeweilige Element charakteristischer Röntgenstrahlung sowie Bremsstrahlung frei. Die Detektion der Röntgenphotonen kann nach einem von zwei Meßprinzipien erfolgen. Bei der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: wavelength dispersive X-ray spectroscopy, WDS) wird die Röntgenstrahlung an ebenen oder gekrümmten Einkristallen in Abhängigkeit ihrer Wellenlängen gebeugt. Dieses Prinzip kennzeichnet eine hohe Energieauflösung und Nachweisempfindlichkeit aufgrund des geringen Untergrundes. Es ist zur Messung leichter Elemente (z. B. Bor) von Vorteil. Bei der energiedispersiven Spektroskopie (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) dagegen wird ein Halbleiterdetektor, wie zum Beispiel ein Li-gedrifteter Si-Einkristall, eingesetzt. Durch die Photonen entstehen eine bestimmte Anzahl von Elektron-Loch-Paaren die durch Anlegen einer Sperrspannung getrennt und dann dem äußeren Stromkreis zugeführt werden, wo sie einen zur Röntgenquantenenergie proportionalen Stromimpuls erzeugt. Der Detektor muß gekühlt (flüssiger Stickstoff) werden, um den Diodenleckstrom und das Detektoreigenrauschen zu verringern sowie die Diffusion von Li und dadurch bedingte Nivellierung des Dotierprofils zu verhindern. Die Kühlung bedingt die Evakuierung des Raumes um den Detektor und seine Trennung vom Mikroskop durch ein Berylliumfenster. Das Beryllium verhindert jedoch die Detektion von Röntgenquanten sehr leichter Elemente und die quantitative Bestimmung ist erst ab einer Ordnungszahl von $Z = 11$ (Na) möglich. Als Alternative wird ein Fenster bestehend aus Kunststoff verwendet. Für die quantitative Elementanalyse wird der Untergrund experimentell bestimmt und die Proportionalität zwischen dem Verhältnis der relativen Konzentrationen zweier Elemente A und B zum Verhältnis der Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien dieser beiden Elemente nach Cliff und Lorimer [69] genutzt:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot k_{AB} \quad (2.28)$$

Der Cliff-Lorimer- bzw. k -Faktor beinhaltet alle Einflüsse des Mikroskops und des Detektors auf die einzelnen während der Spektroskopie stattfindenden Prozesse. Dazu zählen die Wahrscheinlichkeiten z. B. der Ionisation eines Elementes, der Emission eines Röntgenphotons (Fluoreszenzausbeute) bis hin zur Absorption durch die Fensterfolie und der Detektion des Röntgenquants. Der k -Faktor wird berechnet oder anhand von Referenzsubstanzen bestimmt.

2.2.6 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Mit dieser Methode können simultane Multielementanalysen, einschließlich der Bestimmung von leichten Elementen wie z. B. Lithium und Bor, durchgeführt werden. Das Prinzip der optischen Emissionsspektrometrie beruht auf der Anregung von Atomen und der anschließenden Messung von emittierten Photonen, die eine elementspezifische Energie aufweisen. [70]

Die Proben können in flüssiger oder in fester Form dem Spektrometer zugeführt werden. Hierfür wird aus der Probe zuvor ein Aerosol erzeugt. Ist die Probe gelöst, wird sie pneumatisch zerstäubt, liegt sie dagegen als Feststoff vor, kann sie mittels Funken- oder Laserabtrag oder elektrothermischer Verdampfung in eine analysierbare Form, d. h. ein trockenes Aerosol, gebracht werden. Zur Atomisierung [70] wird das Probenaerosol mittels Gasstrom in den sogenannten Atomisator geleitet. Zur Anregung der Atome dient ein Hochfrequenzplasma mit Temperaturen bis ca. 10000 K, welches z. B. aus ionisiertem Argon bestehen kann. Das Plasma wird durch induktive Kopplung des Arbeitsgases, z. B. Argon, erzeugt. Es entstehen z. T. Elektronen und positiv geladene Ionen, die sich auf Kreisbahnen innerhalb der Induktionsspule bewegen und deren ohmscher Widerstand die Temperaturerhöhung bewirkt. Die Elektronen regen durch Zusammenstöße mit den Atomen aus der Probe letztere thermisch an, so daß anschließend diese beim Zurückfallen auf niedrigere Energieniveaus Strahlung emittieren. Zur simultanen Aufnahme der Elementlinien werden meist Echelle-Polychromatoren in Verbindung mit CCD-Flächendetektoren (engl.: charge coupled device), welche auf einem Rowland-Kreis angeordnet sind, eingesetzt.

Für die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurden die in dieser Arbeit synthetisierten Proben zuerst naßchemisch aufgeschlossen, indem sie mit 65 %iger HNO_3 -Lösung (Fa. Merck, Reinheit: zur Analyse) behandelt wurden. Anschließend wurden die Probenlösungen mittels Zerstäubertechnik in das Atomemissionsspektrometer (Fa. Spectro Ciros^{CCD}) eingeführt und die Emissionslinien von Bor und von Eisen analysiert. Zur Kalibrierung wurden säureangepaßte Bezugslösungen einer Konzentrationsreihe verwendet. Deren Herstellung erfolgte aus 65 %iger HNO_3 -Lösung und wässrigen Element-Stammlösungen. Die Eisen-Standardlösung war käuflich erworben und die Bor-Stammlösung mit Borsäure (Fa. Merck, Reinheit: Suprapur®) angesetzt und deren Titer bestimmt worden.

2.2.7 Thermische Analyse

2.2.7.1 Einleitung

Der Begriff Thermische Analyse steht für mehrere Methoden, darunter die Differenzthermoanalyse (DTA), die Thermogravimetrie (TG) und die Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC), zur Messung der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Stoffes oder Stoffgemisches als Funktion der Temperatur oder der Zeit, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. [71] Die so erhältliche thermische Analysenkurve, das Thermogramm, zeigt z. B. Phasenänderungen, Ablauf chemischer Reaktionen, Temperaturstabilität und Änderungen der Aggregatzustände auf. [71] Desweiteren sind aus ihr z. B. Schmelz-, Siede- und Flammpunkte ablesbar. [71] Die thermischen Analyseinformationen können zur Charakterisierung und Identifizierung von Stoffen oder Stoffgemischen, zur Erfassung thermolabiler Verunreinigungen und flüchtiger Produkte dienen. [71]

2.2.7.2 Differenzthermoanalyse

Das Prinzip der Differenzthermoanalyse ist die Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und inerter Referenzsubstanz, während beiden zeitlinear Wärmeenergie zu- oder abgeführt wird. [71] Eine Temperaturdifferenz tritt auf, wenn die Probe aufgrund einer endo-/exothermen physikalischen Umwandlung oder chemischen Reaktion pro Zeit- oder Temperatureinheit mehr Wärmeenergie auf- oder abgibt als die Referenz. Endotherme Effekte können z. B. auf Phasenumwandlungen, Dehydratationen, Reduktionen und Zersetzungen beruhen. Für exotherme Effekte können z. B. Kristallisationen, Oxidationen, aber auch Zersetzungsreaktionen verantwortlich sein. [71]

2.2.7.3 Thermogravimetrie

Bei dieser Methode werden Massen(änderungen) temperatur- oder zeitabhängig gemessen. [72] Die Meßgröße wird mit einer Thermowaage bestimmt. Neben der Temperatur, der Zeit und den Probeneigenschaften hängt die zu bestimmende Größe von weiteren Einflußfaktoren wie der Ofenatmosphäre (Vakuum, Art und Druck eines Gases und dessen Strömungsgeschwindigkeit) ab. Die Thermogravimetrie bedingt die Teilnahme von flüchtigen Komponenten im Gegensatz zur Differenzthermoanalyse und Differenzkalorimetrie. Mögliche Reaktionen bzw. Umwandlungen einer Probe sind z. B. Desorption, Zersetzung, Oxidation, Sublimation und Verdampfung. [72]

2.2.7.4 Differenzkalorimetrie

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen und deren Wärmestrom gemessen. [73] Für stoffliche Umsetzungen und Umwandlungen muß eine bestimmte Wärmemenge entweder zugeführt oder abgeführt werden.

Darausfolgend kommt es zu Wärmestromänderungen, deren Integration über die Zeit entweder endo- oder exotherme Enthalpieänderungen liefern. Aus dem Thermogramm sind Informationen zur spezifischen Wärme, Reinheit, Polymorphie, thermische Effekte, Glasumwandlung, Oxidationsstabilität, chemische Reaktionen, Reaktionskinetik, Schmelz- und Kristallisationsvorgängen erhältlich. [73] Bei einem nach dem Wärmestromprinzip arbeitenden Kalorimeter [74] wird der Wärmestrom über einen definierten Wärmewiderstand auf die Proben- und die inerte Referenzstelle, welche im Ofenraum gleichartig angeordnet sind, übertragen. Die Differenz aus jeweils gemessener Proben- und Referenztemperatur ergibt die Wärmestromdifferenz und entspricht dem Wärmestrom der Probe. Der Wärmestrom ist von der Masse der Probe und der Heizrate abhängig. [75]

Die Auswertung der Thermogramme erfolgte mit dem Programm Proteus - Thermal Analysis - Version 4.8.5 (Fa. Netzsch).

2.2.8 Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften eines Materials werden anhand charakteristischer Kenngrößen beschrieben. Zu deren Bestimmung wird die Reaktion des Systems auf ein äußeres Magnetfeld \mathbf{H} gemessen. Die Energieänderung im Magnetfeld oder die elektromagnetische Induktion, die durch das Magnetfeld selbst bewirkt wird, wird im materiefreien Raum durch die Kraftflußdichte (magnetische Induktion) \mathbf{B} ausgedrückt [76]:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.29)$$

mit μ_0 Permeabilität des Vakuums oder magnetische Feldkonstante. Im materiehaltigen Raum gilt [76]:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}). \quad (2.30)$$

\mathbf{M} ist die durch Materie geänderte Flußdichte, dividiert durch μ_0 , und wird als Magnetisierung bezeichnet. Hierbei ist \mathbf{H} das im Inneren der Materie vorhandene Magnetfeld. Die Magnetisierung \mathbf{M} ist, ausgenommen bei sehr hohen Magnetfeldern, der Feldstärke proportional. [76] Handelt es sich bei einem Material um einen magnetisch isotropen Stoff, d. h. Kraftflußdichte \mathbf{B} und Magnetfeldstärke \mathbf{H} sind in allen Raumpunkten richtungsgleich, dann läßt sich unter Vernachlässigung kooperativer Effekte Gl. 2.30 mit

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}. \quad (2.31)$$

folgendermaßen schreiben [76]:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \chi \mathbf{H}) \quad (2.32)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H}. \quad (2.33)$$

Der Proportionalitätsfaktor χ in Gl. 2.31 ist die magnetische Volumenssuszeptibilität. μ_r stellt das Verhältnis von Kraftflußdichte mit und ohne Materie dar und wird relative Permeabilität genannt. [76] Negative Werte der magnetischen Suszeptibilität klassifizieren einen diamagnetischen, positive Werte einen paramagnetischen Stoff. [76] Jeder Stoff weist einen diamagnetischen Beitrag auch ohne Zentren mit magnetischen Momenten und Leitungselektronen auf. Dieser Elementarbeitrag beruht auf dem sogenannten Induktionseffekt. Der Effekt wird durch die durch das äußere Magnetfeld erzeugten Induktionsströme, welche die Bahnbewegungen der Elektronen beeinflussen, verursacht. [76]

Der Paramagnetismus wird hinsichtlich seiner physikalischen Ursachen in mehrere Arten unterteilt. [76] Unvollständig gefüllte Unterschalen mit ungepaarten Elektronen im Atom und daraus folgend permanenten magnetischen Momenten machen den sogenannten Curie-Paramagnetismus aus. Davon zu unterscheiden ist zum Einen der Pauli-Paramagnetismus, welcher durch Leitungselektronen zustande kommt, und zum Anderen der temperaturunabhängige Paramagnetismus (Van-Vleck-Paramagnetismus). Der Curie-Paramagnetismus tritt nur oberhalb einer bestimmten Temperatur T_C (Curie-Temperatur) auf. Die (isolierten) magnetischen Dipole sind darüber durch den Temperatureinfluß zufällig orientiert, so daß nach außen hin keine Magnetisierung meßbar ist. [76] Wenn ein äußeres Magnetfeld angelegt ist, sind die Elementarmagnete bestrebt, sich in Feldrichtung auszurichten. Dies erfolgt in zunehmendem Maße, je geringer die thermische Energie, also die Temperatur des Systems, ist. Darausfolgend nimmt die nach außen hin meßbare Magnetisierung bzw. Suszeptibilität zu. [76] Diesen (umgekehrt proportionalen) Zusammenhang gibt das Curie-Gesetz [77] wieder:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T}. \quad (2.34)$$

C ist die stoffspezifische Curie-Konstante. Bei zu hohen Magnetfeldern bzw. zu tiefen Temperaturen gilt das Gesetz nicht mehr, da dann eine Sättigungsmagnetisierung, d. h. alle Momente in Feldrichtung orientiert, angestrebt wird. [76] Viele Stoffe zeigen in einem bestimmten Temperaturbereich ein von diesem Ideal abweichendes Verhalten, welches durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben wird [76]:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{(T - \theta_p)}. \quad (2.35)$$

Der Parameter θ_p ist die Weiss-Konstante.

Bei ausreichend niedriger Temperatur ist es möglich, daß die magnetischen Dipole der Spins sich gemeinsam, spontan ausrichten. Es tritt kollektiver Magnetismus, der in Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus unterschieden werden kann, auf. Dieses Phänomen basiert auf quantenmechanischen Austauschwechselwirkungen [78] zwischen den Elektronen verschiedener Atome. Ferromagnetisches Verhalten zeichnet sich dadurch aus, daß sich, innerhalb eines abgegrenzten Bereiches (Domäne), benachbarte Spins parallel zueinander ausrichten.

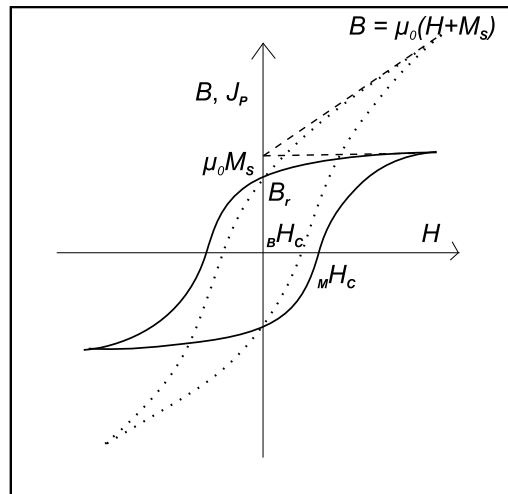


Abbildung 2.4: $B(H)$ - und $J_p(H)$ -Kurven eines ferromagnetischen Materials (nach Lueken [76])

In Abb. 2.4 sind sowohl die magnetische Induktion $B = \mu_0(H + M)$ als auch die Magnetisierung in Form der magnetischen Polarisation $J_p = \mu_0 M$ gegen ein von außen angelegtes Magnetfeld H aufgetragen. Das Anlegen eines externen Magnetfeldes H verursacht (siehe Abb. 2.4), daß sich die Spins mit steigendem Feld immer stärker in Richtung des Feldes ausrichten und ein Sättigungswert bei $J_p = \mu_0 M_s$ erreicht wird bzw. eine asymptotische Annäherung an $B = \mu_0(H + M_s)$ erfolgt. Die anschließende Abnahme der Magnetfeldstärke bewirkt die Abnahme der Polarisation bzw. Induktion bis bei $H = 0$ immer noch eine Remanenz (Restmagnetisierung) $B_r = \mu_0 M_r$ vorhanden ist. Das Magnetfeld, welches nötig ist, um die Induktion bzw. Magnetisierung aus dem remanenten Zustand zurück auf Null zu senken, wird Koerzitivkraft H_C genannt. Der weitere gezeigte Verlauf führt zur für das ferromagnetische Material charakteristischen Hystereseschleife.

Wenn die Größe von Partikeln einen kritischen Wert unterschreitet, können besondere magnetische Eigenschaften im Vergleich zum Volumenmaterial in Erscheinung treten. Dazu zählen Superparamagnetismus, Riesenmagnetowiderstand, niedrige Sättigungsmagnetisierungen, sehr große Koerzitivitäten und hohe Curie-Temperaturen. Diese Eigenschaften werden durch zwei Faktoren, die sehr kleine Partikel ausdehnung (Effekte zusammengefaßt unter dem Begriff Finite-Size) und das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis (Oberflächeneffekte), beeinflusst. [30] Die kritische Größe von Partikeln, die zur Ausbildung einer Eindomänenstruktur [30] führt, weil die Formation der Domänenwände mehr Energie kosten würde als es externe magnetostatische Energie zur Aufrechterhaltung einer Einzeldomäne bedarf, ist materialabhängig und wird durch verschiedene Anisotropieparameter beeinflusst. Innerhalb des Teilchens (Domäne) sind die Spins gleich ausgerichtet (einheitlich magnetisiert). Die Ausrichtung der magnetischen Momente kann aufgrund der fehlenden Domänenwände nur über Spinrotation erfolgen. Dies hat im Vergleich zur Multidomänenstruktur

tur eine höhere Koerzitivkraft zur Folge. [79] Das Vorhandensein von bevorzugten Richtungen des Magnetisierungsvektors, sogenannte leichte Richtungen, in Abhängigkeit von der Richtung aus der die magnetische Eigenschaft gemessen wird, wird als magnetische Anisotropie [79] bezeichnet. Die Anisotropieenergie eines Eindomänenteilchen kann im einfachsten Fall beschrieben werden durch [30]:

$$E(\theta) = K_{eff} V \sin^2 \theta. \quad (2.36)$$

V ist das Teilchenvolumen und K_{eff} ist eine temperaturabhängige Materialkonstante, die als Anisotropiekonstante bezeichnet wird. In Gl. 2.36 wird mit θ der Winkel zwischen der Vorzugsrichtung und dem Magnetisierungsvektor angegeben. Der Grundzustand ist zweifach entartet (zwei Vorzugsrichtungen), bei $\theta = 0$ und $\theta = \pi$, und die Energiebarriere, die zur Richtungsumkehr der Magnetisierung überwunden werden muß, beträgt $K_{eff} V$. Die Anisotropie kann unterschiedlichen Ursprungs sein. Bei der magnetokristallinen Anisotropie bildet sich die Magnetisierung in Richtung bestimmter kristallographischer Achsen aus. Die Ursache hierfür ist die Spin-Bahn-Kopplung und die Kopplung an das Kristallgitter. Zum Beispiel ist im hexagonalen Cobalt die Richtung leichter Magnetisierung die hexagonale Achse. Neben der Kristallanisotropie verursacht auch die nicht sphärische Form von Teilchen einen Anisotropiebeitrag. [80] Weiterhin befinden sich bei Nanopartikeln aufgrund des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses ein Großteil der Atome bzw. Spins an der Oberfläche, so daß die Symmetrie reduziert ist. Dies wiederum führt zur Oberflächenanisotropie. [80]

Der Superparamagnetismus tritt oberhalb der sogenannten Blockierungstemperatur T_B und unterhalb einer bestimmten Größe von Eindomänenteilchen auf. [30] Er ist durch das Vorhandensein nicht wechselwirkender riesiger magnetischer Momente definiert. Die Momente können fluktuieren, solange die Anisotropieenergie kleiner als die thermische Energie ($k_B T$) ist. [30] Dieser Zustand wird auch als thermisch aktivierte superparamagnetische Relaxation bezeichnet. Die Teilchen weisen eine sigmoidale Magnetisierungskurve mit vernachlässigbarer Koerzitivfeldstärke und Remanenz auf. Die Relaxationszeit des Momentes eines superparamagnetischen Partikels ist nach der Néel-Brown-Theorie gegeben durch [79]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff} V}{k_B T}\right) \quad (2.37)$$

Die Blockierungstemperatur, bei der der superparamagnetische in den ferromagnetischen Zustand übergeht, läßt sich, bei einer Meßzeit des Magnetometers τ von z. B. 100 s und τ_0 von ca. 10^{-9} s, annähernd berechnen nach [79]:

$$T_B = \frac{K_{eff} V}{25 k_B} \quad (2.38)$$

T_B ist nicht nur abhängig von der Meßzeit, sondern auch vom äußeren Magnetfeld, vom Partikelvolumen und der effektiven Anisotropiekonstante.

Zur Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur (und des magnetischen Feldes) und zur Bestimmung von T_B bzw. um Informationen über die Energiebarriere zu erhalten, wird die ZFC/FC-Methode [80] (engl.: zero-field-cooled/field-cooled) eingesetzt. Dabei wird die Probe zuerst ohne angelegtes Magnetfeld ausgehend von einer Temperatur weit oberhalb von T_B bis zu einer Temperatur weit unterhalb von T_B abgekühlt. Die Teilchen bzw. die magnetischen Momente sind in diesem Zustand blockiert. Das bedeutet für die Messung der Magnetisierung, daß $\tau \gg t_M$ ist. Anschließend wird ein schwaches äußeres Magnetfeld angelegt und die Probe erwärmt. Dabei können mehr und mehr Momente in Feldrichtung ausgerichtet werden, d. h. die Nettomagnetisierung steigt an. Bei der Blockierungstemperatur ist eine maximale Ausrichtung (Magnetisierung) erfolgt. Oberhalb von T_B ist die thermische Energie so groß, daß die Momente fluktuieren können ($K_{eff} V \ll k_B T$), die Magnetisierung nimmt ab. Dies kann experimentell beobachtet werden, wenn $\tau \ll t_M$ ist. Nach Erreichen der Ausgangstemperatur wird die Probe erneut, diesmal mit angelegtem Feld, abgekühlt. Die Stärke des Feldes entspricht derjenigen beim Aufwärmen. Beim Abkühlen werden die Orientierungen der magnetischen Momente nach und nach eingefroren - die Magnetisierung steigt langsam an. Der in der ZFC-Kurve aufgetretene Effekt ist irreversibel und wird somit in der FC-Kurve nicht beobachtet.

Zu den magnetischen Untersuchungsmethoden zählt die SQUID-Magnetometrie [76, 81] (engl.: superconducting **q**uantum **i**nterference **d**evice). Hierbei wird im Prinzip ein Ring aus supraleitendem Material, der eine (Wechselstrom- bzw. AC-SQUID) oder zwei (Gleichstrom- bzw. DC-SQUID) minimale Unterbrechung(en) (Josephson-Kontakt(e)) besitzt, eingesetzt, um Änderungen im magnetischen Fluß, die von der durch den Ring gezogenen Probe verursacht werden, zu detektieren. Der Josephson-Kontakt besteht aus einem nicht supraleitendem Material und er ist so schmal, daß ein Tunneln von sogenannten Cooper-Paaren gewährleistet ist. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit dieser Methode, können auch noch Magnetfelder von 10^{-13} T bestimmt werden.

3 Spezieller Teil

3.1 Einführung: Nanopartikel im System Eisen-Bor und deren naßchemischer Zugang

Der allgemeine Ausgangspunkt für die Darstellung nanoskaliger Eisenboride ist eine Reaktion von einem (Alkali)-metallborhydrid bzw. -derivat mit einem Metallsalz unter Bildung eines Niederschlags bei moderaten bis tiefen Temperaturen in Lösung. In einer ersten Serie von Versuchen wurde von Brown et al. [82] eine Reaktion zwischen Metallionen (z. B. von Fe, Co, Ni, Ag, Sb) und Natriumtrimethoxyborhydrid in wäßriger Lösung qualitativ beobachtet. Mit Fe-, Co- und Ni-Salzen bildete sich ein schwarzer Niederschlag, in dem Bor nachgewiesen wurde. In weiteren Versuchsreihen wurde anstelle von $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ Natriumborhydrid eingesetzt. [21] Dabei war das primäre Ziel dieser Arbeit die Untersuchung von Beschleunigern wie Metallsalzen und Säuren für die Hydrolyse von Alkalimetallborhydrid unter Freisetzung von H_2 . Bei den u. a. untersuchten Fe(II)-, Co(II)- und Ni(II)-chloriden als Ausgangsstoffe wurde die Bildung von Boriden vermutet. Nur die Reaktion mit Co(II)-chlorid wurde genauer beschrieben, weil mit diesem Metallsalz die höchste katalytische Aktivität erreicht wurde. Die Umsetzung fand unter sauerstofffreien Bedingungen (H_2 -Atmosphäre) ebenso wie die Isolierung des Niederschlags statt. Das Produkt war pyrophor. Die Zusammensetzung des Niederschlags wurde durch chemische Analyse bestimmt und mit 1,99 : 1, welcher derjenigen im Dicobaltborid entspricht, angegeben.

Oppegard et al. [83] dagegen analysierten die Zusammensetzung von einem schwarzen, magnetischen Niederschlag, der sich aus KBH_4 und FeSO_4 in Wasser gebildet hatte. Das luftgetrocknete Produkt setzte sich bezogen auf die Masse aus $\approx 89\%$ Fe und nur $\approx 0,9\%$ B zusammen. Dies entspricht einem Metall-Bor-Verhältnis von rund 20 : 1. Es wurden zu einem geringen Anteil Eisenborid(e) und Oxid(e) anhand der Elementaranalyseergebnisse und der Erniedrigung der Sättigungsmagnetisierung im Vergleich zu der von elementarem Eisen identifiziert. Im Röntgenogramm wurden außerdem diffuse Linien vom α -Fe detektiert. In der Arbeit von van Wonterghem et al. [84] wurde über eine thermische Behandlung von Präzipitaten (H_2 -Atmosphäre, 450°C , 2 h) berichtet. Aus der wäßrigen Umsetzung von Eisen(II)-sulfat mit Kaliumborhydrid wurden Niederschläge, deren Amorphizität mit Mössbauerspektroskopie und Diffraktometrie festgestellt wurde, erhalten. Im Gegensatz zu [83] wird die Zusammensetzung des Produkts mit einem sehr viel höheren Boranteil angegeben: $\text{Fe}_{62}\text{B}_{38}$. Die im Elektronenmikroskop bestimmten Partikelgrößen lagen zwischen 10 und 100 nm. Die Umsetzung von Eisenionen wurde bei van Wonterghem et al. [84] neben der analogen Umsetzung von Eisen- und Cobaltionen zusammen mit Borhydrid jedoch nur kurz angerissen. Nach der thermischen Behandlung des Fe-Co-B-Pulvers, dessen Zusammensetzung $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{19}\text{B}_{37}$ betrug, wurde kristallines FeCo erhalten. Mittels Infrarot-Spektroskopie wurde zudem ein Hinweis auf Boroxid gefunden. Zur Umsetzung von Eisenionen zusammen mit Ionen

anderer Metalle wie z. B. Co und Ni wurden weitere Arbeiten veröffentlicht. [85–87] Linderoth et al. [88] stellten amorphes $\text{Fe}_{62}\text{B}_{38}$ her. Sie benutzten zur Passivierung der Oberfläche der Proben den im Argongas enthaltenen Restsauerstoff und führten im Mössbauerspektrum einen Fe(III)-Anteil auf eine Oxidschicht zurück. Die Behandlung der Proben erfolgte thermisch ($\approx 440\text{ }^{\circ}\text{C}$) und lieferte ein Phasengemisch aus α -Fe und Fe_2B . Bei Jiang et al. [89] führte eine Wärmebehandlung des Präzipitats, das eine Zusammensetzung von $\text{Fe}_{79}\text{B}_{21}$ aufwies, bei ca. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem kristallinen Gemisch aus Fe und Fe_2B . Wells et al. [90] führten systematische Versuche unter anderem mit unterschiedlichen Borhydrid- und Eisen(II)-Konzentrationen der wäßrigen Reaktionslösungen sowohl an Luft als auch unter Argon durch und stellten fest, daß sich der Borgehalt im Präzipitat in Abhängigkeit von der BH_4^- -Konzentration ändern ließ. Unter bestimmten Bedingungen wurden Fe-B-Pulver synthetisiert, in denen der Borgehalt bis zu 34 Atom-% betrug. Mit der Mössbauerspektroskopie wurde analysiert, daß in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern die Produkte entweder vollständig amorph waren oder sich aus amorphen und kristallinen Komponenten zusammensetzten. Kristallines Fe war oftmals im Produkt mitenthalten. Die Partikelgrößen in den Fe-B-Präzipitaten, welche elektronenmikroskopisch bestimmt wurden, sind mit 10 - 200 nm angegeben worden. In mehreren weiteren Arbeiten wurden Reaktionsparameter variiert und der Einfluß auf die Produkte überwiegend mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie und der chemischen Analyse gemessen. Zum Beispiel führten Linderoth und Mørup [91] Versuche mit unterschiedlichen pH-Werten der Reaktionslösungen durch und konnten dadurch den B-Gehalt in den amorphen Fe-B Pulvern einstellen. Ghafari et al. [92] änderten in ihren Synthesen das molare $\text{KBH}_4/\text{FeSO}_4$ -Verhältnis. Corrias et al. [93] fällten ebenfalls ultrafeine Niederschläge durch Reaktion von FeSO_4 und weiterhin CoCl_2 und NiCl_2 jeweils mit KBH_4 in H_2O , jedoch in einer Atmosphäre aus Wasserstoff, aus. In den Präzipitaten wurden ÜM (Übergangsmetall), B und O analysiert. Die chemische Zusammensetzung der ÜM-B-O war vom Metall und den Syntheseschritten abhängig. Das Fe-B-O-Präzipitat war nicht gänzlich amorph, sondern enthielt überwiegend kristallines α -Fe. Weder vor noch nach thermischer Behandlung (Ar, 2 h, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$) wurden Metalloxide identifiziert. Es wurde geschlußfolgert, daß der vorhandene Sauerstoff an Bor gebunden sei. Boride wurden nicht nachgewiesen. Corrias et al. [23] modifizierten daraufhin z. B. die Atmosphäre von H_2 auf Ar. In den Fe-B-O Pulvern wurden Fe mit 85(1) % und B mit 12(1) % durch chemische Analyse bestimmt. Sauerstoff wurde mit 4 % in Form von oberflächlichen Boraten oder Boroxiden angegeben. Im teilweise amorphen Präzipitat wurde mikrokristallines Fe und nach thermischer Behandlung unter Ar ein kristallines Phasengemisch aus α -Fe und Boriden, Fe_2B und Fe_3B , nachgewiesen.

Zur Borhydridreaktion in organischen Lösemitteln wurden im Vergleich zu den Synthesen in Wasser bisher viel weniger Untersuchungen veröffentlicht. Als organische Reaktionsmedien kamen bis heute nur wenige Lösemittel, zum Beispiel Diethylether [94], Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) [22, 95] und ein Gemisch aus Ethanol und Wasser [96], zum Einsatz. Wang et al. [96] erhielten aus FeCl_3 und KBH_4 bei tiefer Temperatur einen schwarzen Niederschlag, in welchem amorphes B_2O_3 und kristallines Fe röntgendiffraktometrisch bestimmt werden konnte. Der

Schwerpunkt der Untersuchung lag aufgrund der vernachlässigbaren katalytischen Aktivität von Fe-B- im Vergleich zu Co-B- oder Ni-B- Präzipitaten bei der Borhydridhydrolyse auf der Herstellung eines Fe-Co-B-Präzipitats und der Untersuchung dessen Katalyseeigenschaften. In dem von Wang und Bartholomew [95] verwendeten Diethylenglycoldimethylether gelang aus Eisenacetat und Natriumborhydrid in einer Schutzgasatmosphäre und bereits bei Raumtemperatur die Darstellung von eisen- und borhaltigen amorphen Niederschlägen. Mössbauerspektroskopisch wurde das Präzipitat als Fe_2B sowohl vor als auch nach thermischer Behandlung ($400\text{ }^\circ\text{C}$, H_2) als Hauptphase identifiziert. Das B/Fe-Verhältnis wurde für ein bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ im H_2 -Strom behandeltes Produkt angegeben und betrug 1,47. Ebenfalls mittels Mössbauerspektroskopie wiesen Wang und Bartholomew ein Eisenborid, FeB , in ihren amorphen Präzipitaten nach, wenn sie nicht eine Borhydridreaktion durchgeführt hatten, sondern festes Eisenacetat mit Diboran in Tetrahydrofuran umgesetzt hatten. Nach thermischer Behandlung dieser Produkte ($400\text{ }^\circ\text{C}$, H_2) lag ein Phasengemisch aus Fe, FeB und Fe_2B vor. Wang und Bartholomew untersuchten die katalytischen Eigenschaften von den Präzipitaten für die Fischer-Tropsch-Synthese. Glavee et al. [22] führten ihre Synthesen ebenfalls in Diethylenglycoldimethylether, jedoch bei erhöhter Temperatur durch. Als Ausgangsstoffe verwendeten sie Eisenbromide. Die Reaktionstemperatur betrug $65\text{ }^\circ\text{C}$ - $70\text{ }^\circ\text{C}$ bei der Verwendung von Eisen(II)-bromid und $95\text{ }^\circ\text{C}$ - $100\text{ }^\circ\text{C}$ bei Eisen(III)-bromid. Diese Synthesen einschließlich der Aufarbeitung (Filtrieren, Waschen des Niederschlags mit entgastem H_2O und Aceton) fanden unter Luftausschluß statt. Als Produkte, in Abhängigkeit vom eingesetzten Eisenbromid, wurden unterschiedliche amorphe Eisenboride erhalten. Die Identifizierung erfolgte anhand von Mössbauerspektren. Nach der Kristallisation, welche durch eine thermische Behandlung des Präzipitats erreicht wurde, konnte im Röntgendiffraktogramm Fe_2B mit wenig FeB (Edukt: FeBr_2 , $550\text{ }^\circ\text{C}$, Ar) bzw. FeB (Edukt: FeBr_3 , $400\text{ }^\circ\text{C}$, Ar) qualitativ bestimmt werden. Mit FeBr_3 als Ausgangsstoff betrug das Fe/B-Verhältnis im Präzipitat vor der Wärmebehandlung 0,92 und danach 1,03. Mit FeBr_2 als Edukt wurde im Primärprodukt ein Fe/B-Verhältnis von etwas weniger als zwei bestimmt. Neben dem Einfluß von reinem Diglyme auf die Produkte, wurden Kombinationen von diesem mit Wasser und von reinem Wasser untersucht. Es stellte sich eine Abhängigkeit der Produkte von der Art des Reaktionsmediums heraus. Dazu sei die Zugabe von wenig Wasser zur Diglyme-Reaktionslösung angeführt und, daß anstelle von FeB nun Fe_2B bei der sich anschließenden thermischen Behandlung ($450\text{ }^\circ\text{C}$, Ar) kristallisierte. Dagegen wurde in Wasser hauptsächlich α -Eisen synthetisiert. Ebenfalls unter Luftausschluß stellten Schaeffer et al. [94] schwarze, pyrophore Präzipitate her. Sie brachten Eisen(III)-chlorid mit Lithiumborhydrid in Diethylether bei Raumtemperatur oder bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion. Eine Analyse der Niederschläge erfolgte insoweit, als daß die Zusammensetzung chemisch analysiert und ein B/Fe-Verhältnis von 1,94 - 2,04 bestimmt wurde.

Die Vielfalt der Reaktionsprodukte, die mit der Borhydridreaktion sowohl im wäßrigen als auch im organischen Medium einhergehen, offenbaren die Komplexität dieser Syntheseroute. Die in der Literatur beschriebenen Borhydridreaktionen und die Analyse der Produkte zeigen, daß kleinste

Änderungen an den Synthesebedingungen (z. B. Temperatur, Konzentration der Eduktlösungen, Art der Waschflüssigkeiten, Reaktionszeit) die Produktzusammensetzung chemisch und strukturell beeinflussen können. Die Charakterisierung wird durch die Amorphizität der Primärprodukte erschwert. Eine Möglichkeit der Charakterisierung besteht nach Kristallisation der Niederschläge z. B. durch thermische Behandlung. Die sich anschließende Identifizierung der kristallinen Phasen, erlaubt es, Rückschlüsse auf das Primärprodukt zu ziehen. Es wäre jedoch auch sinnvoll, Präzipitate im amorphen Zustand direkt zu charakterisieren. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist eine geeignete Methode zur Untersuchung von amorphen Substanzen. [9] Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von eisen- und borhaltigen ultrafeinen Niederschlägen in einem Ether als organisches Reaktionsmedium und deren thermischer Behandlung. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Struktur und zum thermischen und magnetischen Verhalten der Primär- und der thermisch behandelten Produkte werden dargelegt.

3.2 Darstellung ultrafeiner Eisen-Bor-Pulver mittels Borhydridreaktion in Lösung

3.2.1 Syntheseroute

Der allgemeine Syntheseweg folgt einer Vorschrift von Glavee et al. [22] mit Modifikationen hinsichtlich des Lösemittels, der Temperatur, der Ausgangsstoffe und dem Ausschluß von Wasser. Alle Syntheseschritte, Isolierung und Aufarbeitung sowie die thermische Behandlung der Produkte wurden unter Inertgasbedingungen, d. h. entweder in einer Handschuhbox oder an einer Schutzgasanlage durchgeführt. Das Lösemittel Diethylenglycoldibutylether (Fa. Merck, $\geq 98\%$) wurde zuvor über elementarem Natrium getrocknet. Aceton (Fa. Carl Roth, $\geq 99,9\%$) und voll entsalztes Wasser sind vor dem Gebrauch mit der sogenannten Freeze-Pump-Thaw-Methode [31] entgast worden.

Das Lösemittel Diethylenglycoldibutylether siedet bei einer höheren Temperatur (Sdp. $254\text{ }^{\circ}\text{C}$ [97]) als Diethylenglycoldimethylether (Sdp. $162\text{ }^{\circ}\text{C}$ [98]). Ersteres wurde für die im Folgenden beschriebenen Synthesen eingesetzt, um die Temperatur während der Synthese auf ca. $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöhen zu können. Damit sollte die Präzipitation von kristallinen anstelle von amorphen Nanopartikeln forciert werden. In Kombination mit Diethylenglycoldibutylether wurde Lithiumborhydrid als Bor-Quelle zur Reaktion gebracht. Gegenüber NaBH_4 als Ausgangsstoff ist LiBH_4 besser löslich.

Als Ausgangsstoffe wurden 261 mg LiBH_4 (Fa. Aldrich, 95%) und $2110\text{ mg Fe(acac)}_3$ (Fa. Aldrich, $99,9+\%$) im Verhältnis $2 : 1$ in je einen Kolben eingewogen, jeweils 50 ml Diethylenglycoldibutylether zugegeben und daraufhin in einem Dreihalskolben unter Rühren vereinigt. Die Suspension wurde ca. $1,5\text{ h}$ bei $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung in einen Glasfiliertiegel überführt und filtriert. Die thermische Behandlung des luftempfindlichen Niederschlags erfolgte bei $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum (1 h). Es wurde ein ultrafeines schwarzes Pulver erhalten.

Die Produkte sind aufgrund fehlender Bragg-Reflexe im Pulverbeugungsdiagramm röntgenamorph. Bei thermisch behandelten Präzipitaten treten im Diffraktogramm Reflexe eines Phasengemischs (s. Abb. 3.1), die unter anderem sowohl α -Eisen (PDF 00-006-0696 [99]) als auch Eisencarbiden, z.B. Fe_3C (PDF 00-035-0772 [100]), zugeordnet werden können, auf.

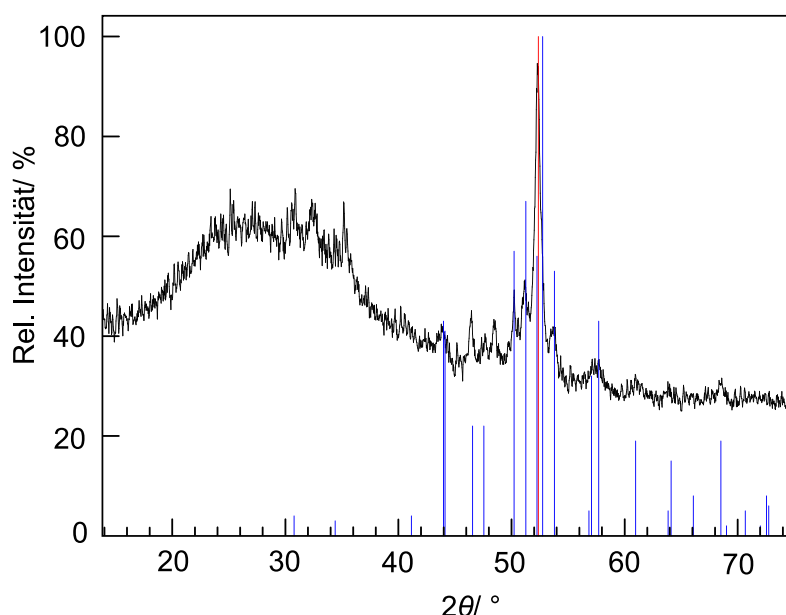


Abbildung 3.1: Beugungsdiagramm (Co $K\alpha_1$ -Strahlung) von einem thermisch behandelten Produkt (schwarz) der Umsetzung von Lithiumborhydrid mit Eisen(III)-acetylacetonat, unterlegt mit Reflexen aus der PDF-Datenbank [35] von Fe_3C (blau) und α -Fe (rot)

3.2.2 Umsetzung von Eisenbromid mit Lithiumborhydrid

Anstelle von Eisenacetylacetonat als Ausgangsstoff wurde auch Eisenbromid getestet. Die Edukte wurden zunächst im Verhältnis von 1 : 1 eingesetzt. Die Synthesebedingungen waren die gleichen wie oben beschrieben. Die Ausbeute an Präzipitat war jedoch für die weitere Charakterisierung zu gering.

In einer Versuchsreihe wurden dann die Edukte $LiBH_4$ (Fa. Aldrich, 95 %) und $FeBr_2$ (Fa. Acros, 98+ %) im Verhältnis 2 : 1 zur Reaktion gebracht. Die beiden pulverförmigen Ausgangsstoffe wurden mit 392 mg ($LiBH_4$) und 1938 mg ($FeBr_2$) in jeweils einen Kolben eingewogen und unter Rühren in jeweils 75 ml Diethylenglycoldibutylether gelöst. Die beiden Lösungen wurden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler unter Rühren vereinigt und 1 h auf 240 °C unter ständigem Rühren erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die schwarze Suspension durch einen Glasfiltertiegel filtriert und der Filterkuchen mit dem Lösemittel gefolgt von Aceton gewaschen. Als Waschflüssigkeit wurde Diethylenglycoldibutylether u. a. deshalb gewählt, um das sich möglicherweise als Nebenprodukt bildende $LiBr$ zu entfernen. Nach dem Trocknen des Niederschlags im Feinvakuum wurde ein ultrafeines pyrophores schwarzes Pulver erhalten.

3.2.3 Thermische Behandlung

Die Präzipitate wurden in Versuchsreihen bei Temperaturen bis 1050 °C thermisch behandelt. Hierzu waren die pulverförmigen Proben entweder in ein Schlenkrohr oder, für höhere Temperaturen

als 600 °C, in eine Quarzglasampulle gefüllt und an die Schutzgasanlage geschlossen worden. Die Proben wurden innerhalb von 15 min auf die gewünschte Temperatur in einem Rohrofen (Fa. HORST) gebracht, welche daraufhin 2 h gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurden die Produkte in Form eines schwarz-grauen Pulvers erhalten. Einige dieser Produkte sind in weiteren Versuchsreihen ein zweites Mal und bei höheren Temperaturen entweder im Hochfrequenzinduktionsofen oder im Elektro-Lichtbogenofen behandelt worden. Hierfür wurden die pulverförmigen Proben mit einer hydraulischen Presse (Fa. LOT-Oriel) zu Tabletten gepreßt. Ein Teil der Proben wurde jeweils im Tiegel aus hexagonalem Bornitrid (Fa. ESK Ceramics) und im Glaskohlenstoff-Außentiegel in einer Argonatmosphäre induktiv erhitzt. In Tabelle 3.1 sind die Bezeichnungen und die jeweilige Tempertemperatur T der behandelten Produkte angegeben.

Tabelle 3.1: Benennung von thermisch behandelten Produkten der Umsetzung von Eisenbromid mit Lithiumborhydrid

Versuchsreihe vor dem Erhitzen	A (=Präzipitate)										
nach dem Erhitzen	A1	A2	A3	A4	A5	B	C	C1	D	D1	E
$T/^\circ\text{C}$	300	350	380	400	425	450	550	600	750	850	1050
Versuchsreihe vor dem Erhitzen	A1			E		E		E		E	
nach dem Erhitzen	I			F		G		H1		H2	
$T/^\circ\text{C}$	1500 ^a			1500 ^a		ca. 3000 ^b		1050 ^a		1050 ^a	
a - Hochfrequenzinduktionsofen, b - Lichtbogenofen											

3.2.4 Charakterisierung

3.2.4.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Im Folgenden werden die Diffraktogramme von den Produkten aus den oben beschriebenen Versuchsreihen, welche mit Cobalt $K\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen wurden, beispielhaft an einzelnen Proben diskutiert. Das Pulverdiffraktogramm von Probe A in Abb. 3.2 zeigt keine Bragg-Reflexe, sondern nur einen modulierten Untergrund. Dies impliziert, daß eine vollständige Umsetzung der kristallinen Edukte stattgefunden hat und daß keine kristallinen Nebenprodukte entstanden sind. Das Produkt besitzt keine langreichweitige Periodizität und ist somit röntgenamorph. Das Präzipitat wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300 °C und 1050 °C thermisch behandelt, um den Kristallisationsprozeß zu untersuchen. Abb. 3.2 zeigt die zugehörigen Diffraktogramme der bei 450 °C (B), 550 °C (C), 750 °C (D) und 1050 °C (E) wärmebehandelten Proben. Mit steigender Temperatur ist die Reflexbildung und die Abnahme der Reflexbreite beobachtbar. Bei 1050 °C ist eine qualitative Zuordnung der Reflexe zum α -FeB durch den Vergleich dieser Phase mit Literaturwerten [101] möglich.

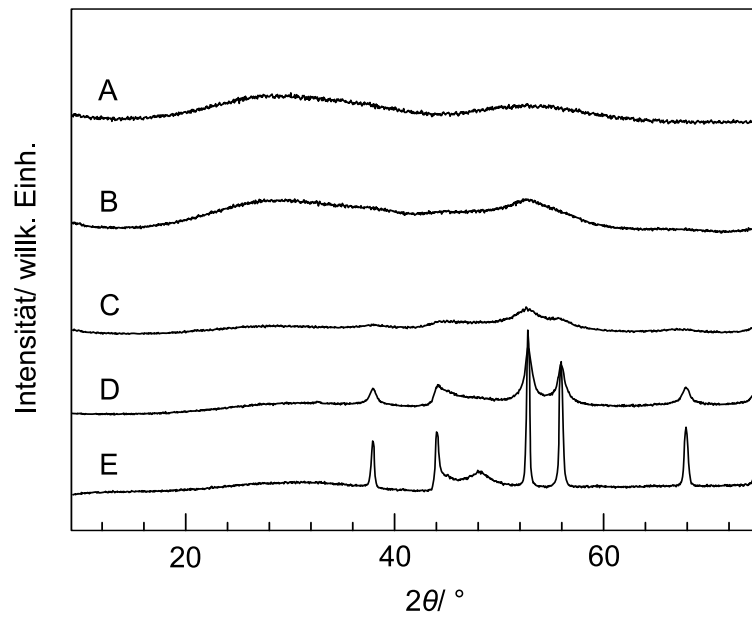


Abbildung 3.2: Beispielhafte Diffraktogramme (gegeneinander versetzt zur besseren Übersicht) von Produkten aus den Versuchsreihen A, B, C, D und E

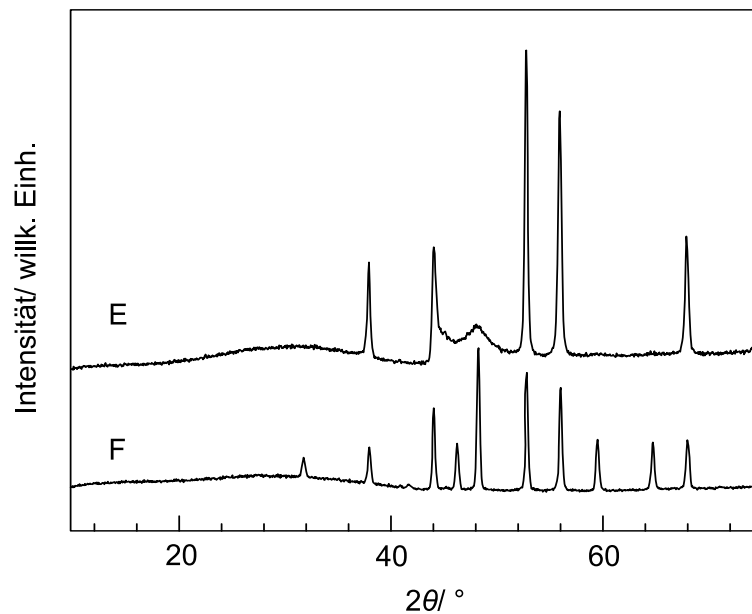


Abbildung 3.3: Beugungsdiagramme (gegeneinander versetzt zur besseren Übersicht) von thermisch behandelten Produkten der Versuchsreihen E (oben) und F beispielhaft anhand jeweils einer Probe dargestellt

Die Profilformanpassung und die anschließende Berechnung der durchschnittlichen Primärteilchengröße wurde mit dem Programm STOE WinXPOW [34] durchgeführt. Zur Anpassung des Peakprofils wurde die Formfunktion Pseudo-Voigt und des Untergrundes das Chebychev-Polynom eingesetzt. Der Formfaktor K ist im Programm auf den Wert Eins voreingestellt. Als Referenzmaterial wurde käuflich erworbenes nanoskaliges Fe_3O_4 (Fa. ChemPur, 98+ %) gemessen. Von der Fa. ChemPur wurde die durchschnittliche Partikelgröße im Transmissionselektronenmikroskop bestimmt und mit 20 - 30 nm angegeben. Die Pulverdiffraktogramme des Standards Si, nanoskaligem Fe_3O_4 und beispielhaft von einer Probe aus der Versuchsreihe D sind in Abb. 3.4 zusammen mit den berechneten Linienprofilen (orange), den Reflexlagen (orange) und den Differenzkurven aus experimentellem und angepaßtem Linienprofil wiedergegeben.

Die diffraktometrische Partikelgröße von Fe_3O_4 wurde zu ca. 30 nm bestimmt. Die Größenbestimmungen wurden weiterhin für Proben aus den Versuchen D und D1 durchgeführt. Zuvor mußte für die Berechnung eine Auswahl der vorhandenen Reflexe aufgrund von Überlappung, Peakasymmetrie und eines stark variierenden hohen Untergrundes getroffen werden. Zwei Peaks wurden als geeignet angesehen (s. Abb. 3.4). Die erhaltenen Werte sind für Proben aus den Versuchsserien D und D1 in 3.2 tabelliert. Es konnte bestimmt werden, daß die mittlere Kristallitgröße in Proben der Reihe D ungefähr 20 nm (γ) bzw. 10 nm (β) und in Proben der Reihe D1 ungefähr 40 nm (γ) bzw. 20 nm (β) beträgt. Die thermische Behandlung bei 850 °C führt demnach im Vergleich zu 750 °C tendenziell zu etwas größeren Primärteilchen. Bei den Ergebnissen handelt es sich um einen Hinweis auf die Nanoskaligkeit der Proben. Die Größe von Partikeln in den Präzipitaten und deren thermisch behandelten Produkten wird im Kapitel 3.2.4.3 weiter ausgeführt.

Tabelle 3.2: Berechnete Kristallitgröße in Proben der Versuchsreihen D (750 °C) und D1 (850 °C)

Versuchsreihe	Standard Si mit Probe	Kristallitgröße/ nm	
		Halbhöhenbreite γ	integrale Breite β
D	Probe 1	21(<1)	15(2)
D	Probe 2	20(4)	10(2)
D	Probe 3	16(6)	8(3)
D1	Probe 1	45(8)	23(2)
D1	Probe 2	41(8)	22(3)
D1	Probe 3	33(7)	16(2)

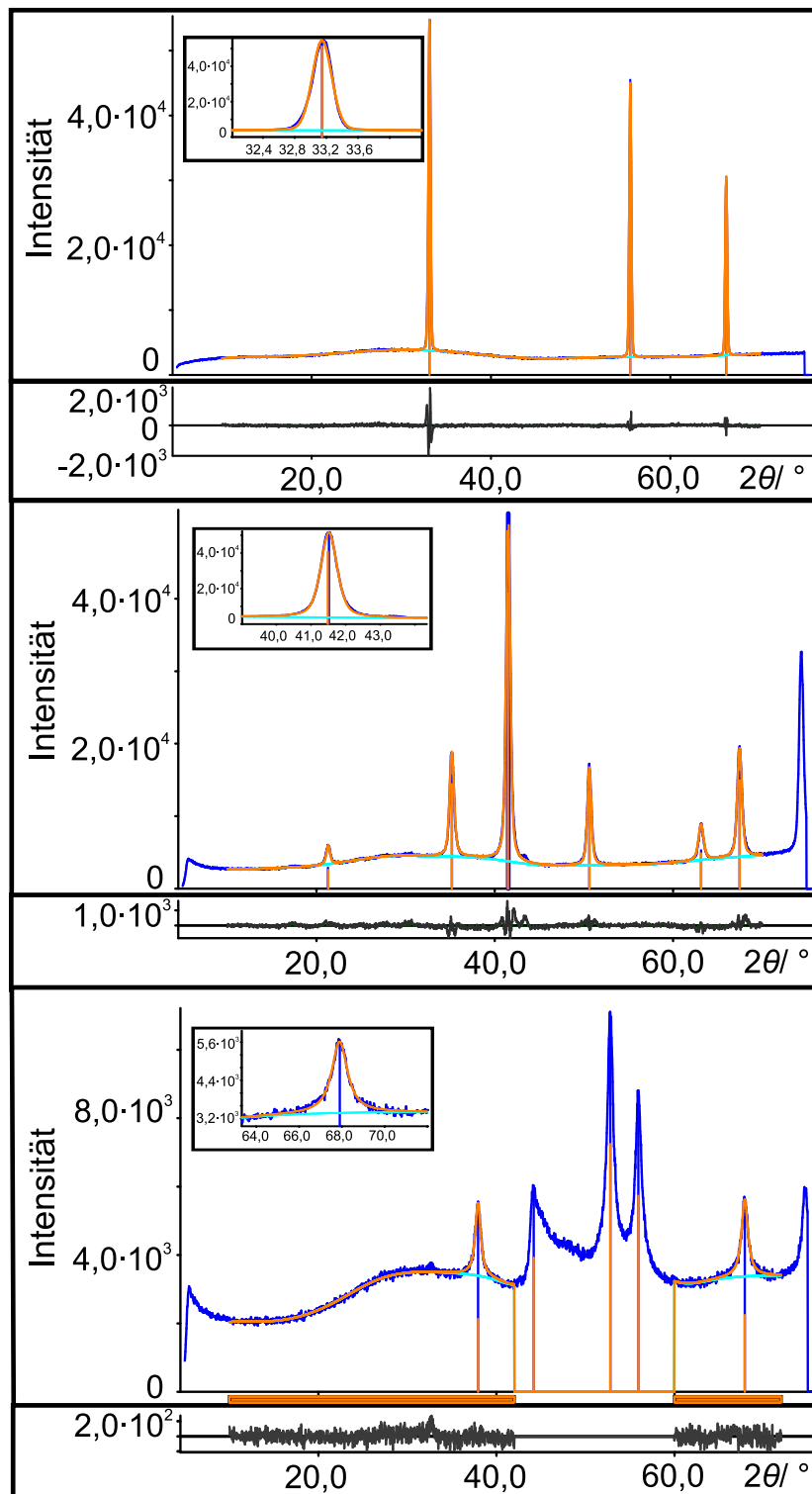


Abbildung 3.4: Pulverdiffraktogramme (blau) von der Standardreferenzsubstanz Si (oben), nanoskaligem Fe_3O_4 (Mitte), Probe D und den angepassten Linienprofilen (orange) einschließlich Untergrund (hellblau) und Differenzkurven (schwarz); die Einsätze geben jeweils einen stark vergrößerten Reflex wieder

In einer sich der oben beschriebenen erstmaligen thermischen Behandlung anschließenden Versuchsreihe, wurden die Proben A1 (300 °C) und E (1050 °C) erneut bei unterschiedlichen Temperaturen erhitzt. Probe A1, in der die Atome wie im Präzipitat nur minimal geordnet vorliegen, wurde bei 1500 °C im Hochfrequenzinduktionsofen behandelt. Die Reflexe im Pulverdiffraktogramm des Produktes (als Probe I bezeichnet) ließen sich qualitativ der Phase β -FeB zuordnen. Probe E konnte durch erneutes Erhitzen in einem Hochfrequenzinduktionsofen bei 1500 °C in die β -Form (als Probe F bezeichnet) umgewandelt werden. Die Diffraktogramme beider Proben sind zum Vergleich in 3.3 abgebildet. Die im Vergleich zu E durchgängig scharfen Reflexe von Probe F und der geringe Untergrund weisen auf ein vollständig geordnetes β -FeB hin. Es konnten alle Reflexe dem Monoborid zugeordnet werden, wie in Abb. 3.5 erkennbar ist. Die pulverdiffraktometrische Analyse von Probe G wies das β -FeB nach. Bei der Temperatur im Lichtbogenofen muß sowohl eine Umwandlung ins β -FeB als auch eine Aufschmelzung/Erstarrung desselben stattgefunden haben, weil der Schmelzpunkt vom β -FeB bei 1590 - 1657 °C liegt. [102]

Die auf Basis des Strukturmodells von β -FeB [7] berechnete Kurve wurde mit der Rietveld-Methode an die beobachteten Diffraktogramme der Proben F, G und I angepaßt (s. Tabelle 3.3 und Abb. 3.5, 3.6 und 3.7). Hierbei wurden die Gitterparameter verfeinert, die Profil- und Untergrundfunktionen freigegeben und die Orts- und Auslenkungsparameter festgehalten (s. Tabelle 3.4).

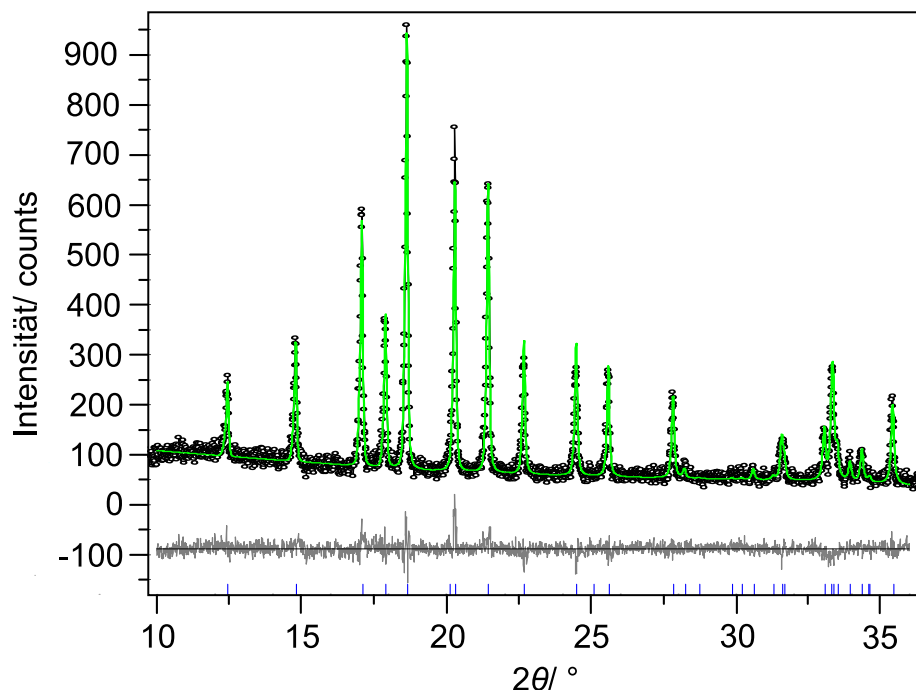


Abbildung 3.5: Pulverdiffraktogramm und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem β -FeB-Strukturmodell [7] von Probe F, schwarz: gemessen (mit Mo $K\alpha_1$ -Strahlung), grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von β -FeB

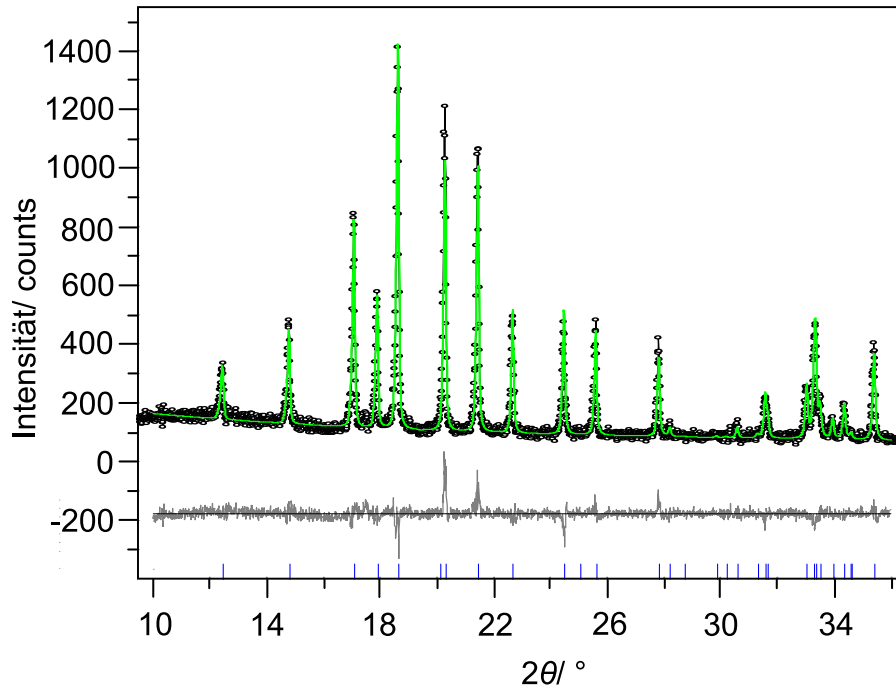


Abbildung 3.6: Pulverdiffraktogramm und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem β -FeB-Strukturmodell [7] von Probe G, schwarz: gemessen (mit Mo $K\alpha_1$ -Strahlung), grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von β -FeB

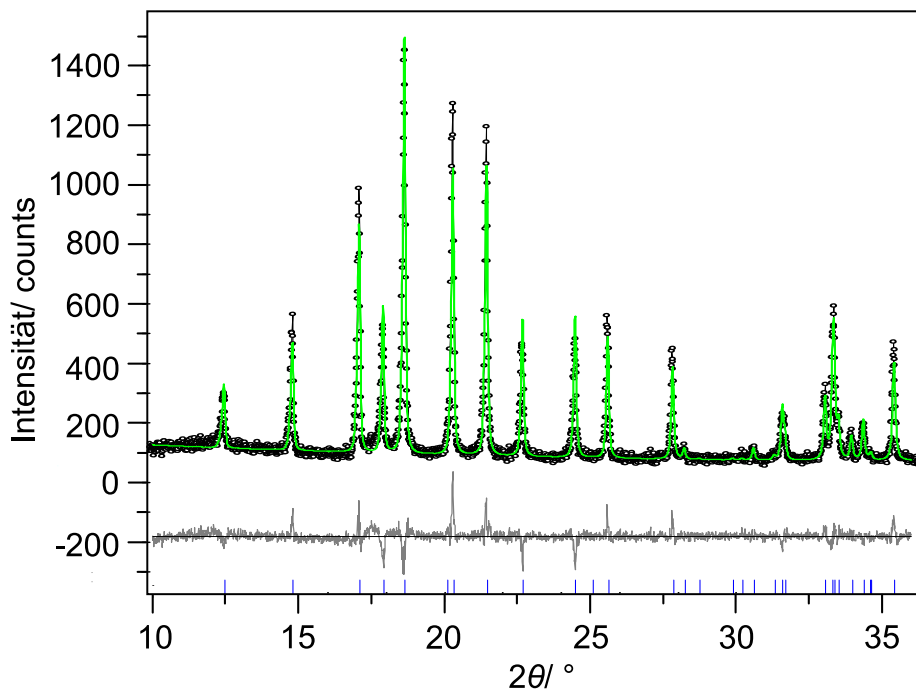


Abbildung 3.7: Pulverdiffraktogramm und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem β -FeB-Strukturmodell [7] von Probe I, schwarz: gemessen (mit Mo $K\alpha_1$ -Strahlung), grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von β -FeB

Tabelle 3.3: Meß- und Gitterparameter der Anpassung des β -FeB-Modells [7] von den Proben F, G und I

Probe	F	G	I
Summenformel	FeB		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)		
Gitterparameter/ Å	$a = 5,5102(4)$ $b = 2,9525(2)$ $c = 4,0673(3)$	$a = 5,5107(3)$ $b = 2,9524(2)$ $c = 4,0643(2)$	$a = 5,5099(3)$ $b = 2,9526(2)$ $c = 4,0655(2)$
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	4	4
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	66,168(9)	66,124(7)	66,139(6)
Kristallographische Dichte/ g/cm ³	6,6914(9)	6,6959(7)	6,6943(6)
Linearer Absorptionskoeffizient/ 1/cm	234,32(3)	234,48(2)	234,42(2)
Skalierung	0,000152(2)	0,000229(1)	0,000273(2)
Temperatur/ K	293(2)	293(2)	293(2)
Verfeinerungsbereich/ °2 θ	10,0-36,0	10,0-36,0	10,0-36,0
Wellenlänge/ Å	0,71069	0,71069	0,71069
Nullpunktverschiebung/ °2 θ	-0,017(2)	-0,021(1)	-0,020(1)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	3	3	3
Profilformfunktion	Pearson VII	PV TCHZ	PV TCHZ
Anzahl der verfeinerten Parameter	19	17	17
R_{wp}	0,1096	0,0971	0,103
R_p	0,0857	0,0772	0,0831
GOF	1,07	1,17	1,22
R_{BRAGG}	0,0364	0,0468	0,0534
Durbin-Watson-Parameter	1,41	1,26	1,03

Tabelle 3.4: Atomlagen von β -FeB [7]

Atom-Typ	x/a	y/b	z/c	Besetzungsfaktor	Isotroper Auslenkungsparameter B / Å ²
Fe	0,17709	0,25	0,11946	1	0,3
B	0,03310	0,25	0,61670	1	0,4501

In einem vierten Versuch ist die Probe E erneut erhitzt worden, jedoch im Gegensatz zu den Proben F und G diesmal bei 1050 °C. Die Dauer betrug im Hochfrequenzinduktionsofen einmal zehn Minuten und einmal vier Stunden. Die Diffraktogramme der Produkte zeigen die Reflexe von α -FeB. Diese Temperaturbehandlung hatte somit keinen Einfluß auf die Fernordnung der Atome im

Material.

Anhand des wiederholten Erhitzens wurde erkannt, daß die α -Form von FeB bei 1500 °C nicht mehr stabil ist. Eine Umwandlung zum vollständig geordnetem β -FeB findet unabhängig vom vorliegenden Kristallisationsgrad der Probe (Proben I oder F bzw. G) statt. Dagegen führt das wiederholte Erhitzen von α -FeB (Probe E) bei 1050 °C zu keiner Veränderung in der Kristallstruktur.

3.2.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

3.2.4.2.1 EXAFS

Um die lokale Ordnung im Präzipitat (Probe A) und in den thermisch behandelten Proben zu untersuchen, wurden XAFS-Messungen an der Fe K-Kante im Transmissionsmodus durchgeführt. Nach der Reduktion der experimentellen Absorptionsdaten wurde $\chi(k)$ für den amorphen Niederschlag qualitativ durch optischen Vergleich mit hergestellten und gekauften Referenzmaterialien verglichen (Abb. 3.8). Es konnte jedoch keine Ähnlichkeit mit einer der kristallinen Substanzen α -Fe, FeBr₂, α -Fe₂O₃, Fe₃BO₅, FeBO₃ [103] und Fe₂B festgestellt werden.

Das EXAFS-Signal der Probe A zeigt (s. Abb. 3.9, oben links) keine ausgeprägten charakteristischen Kennzeichen, sondern vielmehr einen nahezu sinusförmigen Verlauf und ist stark gedämpft. Dies spricht für eine hohe Unordnung im System und für das Vorliegen von sehr kleinen Partikeln. Bei der Einhüllenden der Fourier-Transformierten ist nur ein prominenter Peak zu erkennen (s. Abb. 3.9, oben rechts), der durch die nächsten Nachbarn aus Eisen- und Boratomen verursacht wird. Die lokale Struktur um das Fe-Absorberatom ist fast vollständig ungeordnet. Die EXAFS-Signale der Proben, die bis zu einer Temperatur von 425 °C thermisch behandelt wurden, sind dem des Präzipitats sehr ähnlich. Ab einer Temperatur von 450 °C sind die Atome in den Proben stärker geordnet. Die $\chi(k)$ von Probe B ebenso wie die $\chi(k)$ von Probe E stimmen gut mit der $\chi(k)$ von kristallinem β -FeB in Abb. 3.9 überein. Die Referenzsubstanz β -FeB wurde, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben wird, im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert.

Nach der nicht-linearen Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden Anpassungen für den ersten Peak der Fourier-Transformierten von den Proben A, B, E und β -FeB auf der Basis der Kristallstrukturdaten von β -FeB (Raumgruppe *Pnma* Nr. 62, $a = 5,4954(3)$ Å, $b = 2,9408(2)$ Å, $c = 4,0477(2)$ Å) [7] durchgeführt. Die Fe-B und die Fe-Fe Einfachstreupfade der ersten und der zweiten Koordinationssphäre sind dem Hauptpeak zugeordnet. Tabelle 3.5 enthält die aus der Anpassung der Modelldaten an die experimentellen Daten erhaltenen Abstände zwischen Fe- und B- bzw. Fe- und Fe-Atomen der ersten beiden Koordinationsschalen. Die Qualität der Anpassungen wurde durch mehrere Gütekriterien, darunter den sogenannten *F*-Test und die Bestimmung des Vertrauensintervalls für jeden Verfeinerungsparameter sowie den *R*-Faktor evaluiert. Die graphi-

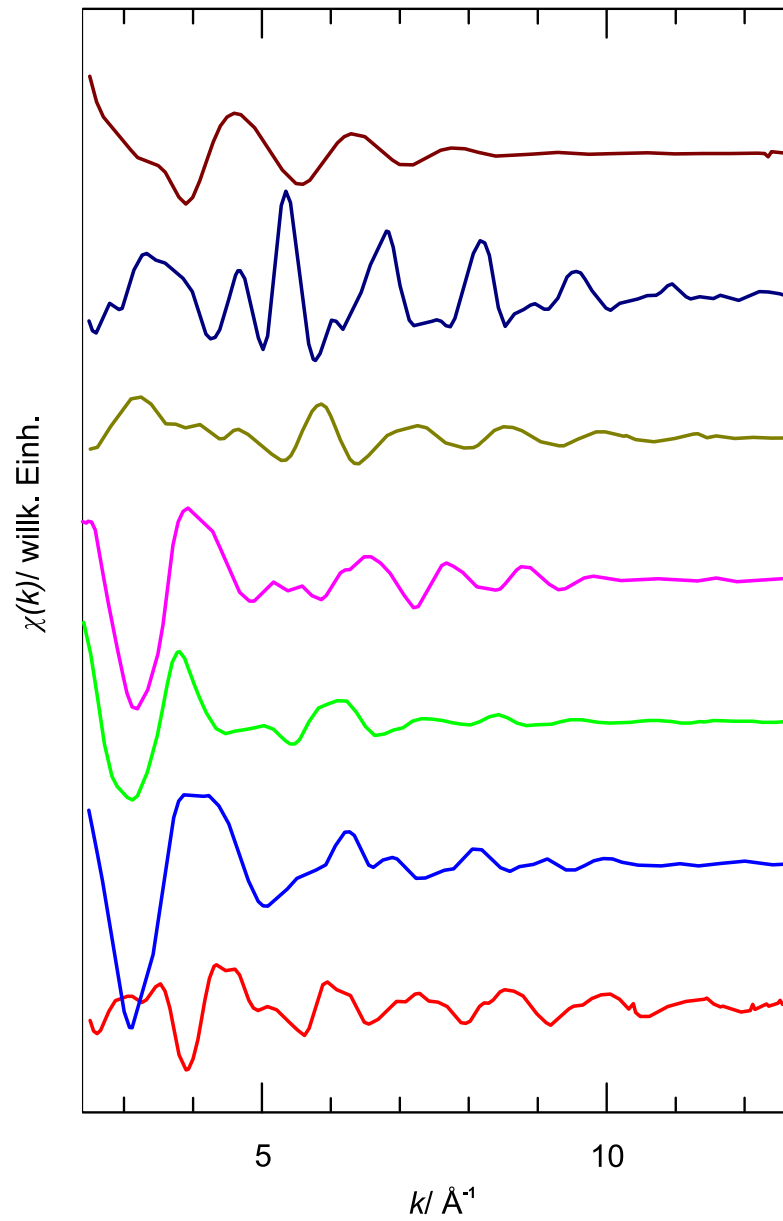


Abbildung 3.8: Von oben nach unten: Vergleich von $\chi(k)$ des Präzipitats (Probe A) mit $\chi(k)$ von den kristallinen Referenzmaterialien α -Fe, FeBr_2 , α - Fe_2O_3 , Fe_3BO_5 , FeBO_3 [103] und Fe_2B (zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt)

schen Verfeinerungsergebnisse sind in Abb. 3.9 zu sehen. Für Probe A resultiert die Anpassung in geringfügig kürzeren Fe-B und Fe-Fe Abständen im Vergleich zu den Abständen im Einkristall.

Tabelle 3.5: Struktur- und Anpassungsparameter von den Proben A, B, E und der Referenzsubstanz β -FeB

Streuatom (Koordinationszahl)	Probe A	Probe B	Probe E	β -FeB	Einkristallstrukturdaten [7]
	$R/\text{\AA}$	$R/\text{\AA}$	$R/\text{\AA}$	$R/\text{\AA}$	$R/\text{\AA}$
B(1)	2,081	2,123	2,132	2,129	2,153(3)
B(2)	2,090	2,132	2,141	2,138	2,163(3)
B(2)	2,095	2,137	2,146	2,143	2,168(3)
B(1)	2,104	2,146	2,156	2,153	2,177(4)
B(1)	2,110	2,152	2,162	2,159	2,184(4)
Fe(2)	2,536	2,587	2,598	2,594	2,624(1)
Fe(4)	2,539	2,589	2,600	2,597	2,627(1)
Fe(2)	-	2,899	2,911	2,907	2,941(1)
Fe(2)	-	2,902	2,914	2,911	2,944(1)
Fensterbereich: $2,5\text{-}13\text{ \AA}^{-1}$; Fensterfunktion: Bessel, β : 4; Fitbereich: $1,355\text{-}3,000\text{ \AA}$; Anzahl der unabhängigen Parameter: 12, Anzahl der freilaufenden Parameter: 3; R -Faktor: 4-7 %; Debye-Waller-Faktoren: $0,0038\text{ \AA}^2 - 0,0141\text{ \AA}^2$, Fehler 5 %; R : Abstand zwischen Absorber- und Nachbaratom, Fehler 1-2 %, (Verfeinert durch Anwendung eines Expansionskoeffizienten in xyz -Richtung)					

Neben den genannten Proben wurden die Absorptionsspektren der Präzipitate, welche bei 300 °C (A1), 350 °C (A2) und 400 °C (A4) behandelt wurden, analysiert und mit dem Strukturmodell von β -FeB angepaßt. Die besten Ergebnisse wurden mit sieben und acht Streupfaden erzielt. Sie sind in Abb. 3.10 zusammen mit der die Strukturparameter enthaltenen Tabelle 3.6 dargestellt.

Bei Probe B konnten volle Schalen bestehend aus sieben B- und zehn Fe-Atomen mitverfeinert werden, was ein Hinweis auf die höhere Ordnung im Vergleich zu Probe A ist. Die Abstände in Probe B liegen sehr nahe bei den kristallographischen Abständen. Das gleiche gilt für die Abstände in Probe E und in β -FeB. Für die Proben A, B und E wurden die Debye-Waller-Faktoren, d. h. σ^2 (zweite Kumulante), zu Werten verfeinert, welche für kristallines Monoeisenborid (s. auch Tabelle 3.12) und in der Literatur für amorphes $\text{Fe}_{77}\text{B}_{23}$ [104] in gleicher Größenordnung zu finden sind.

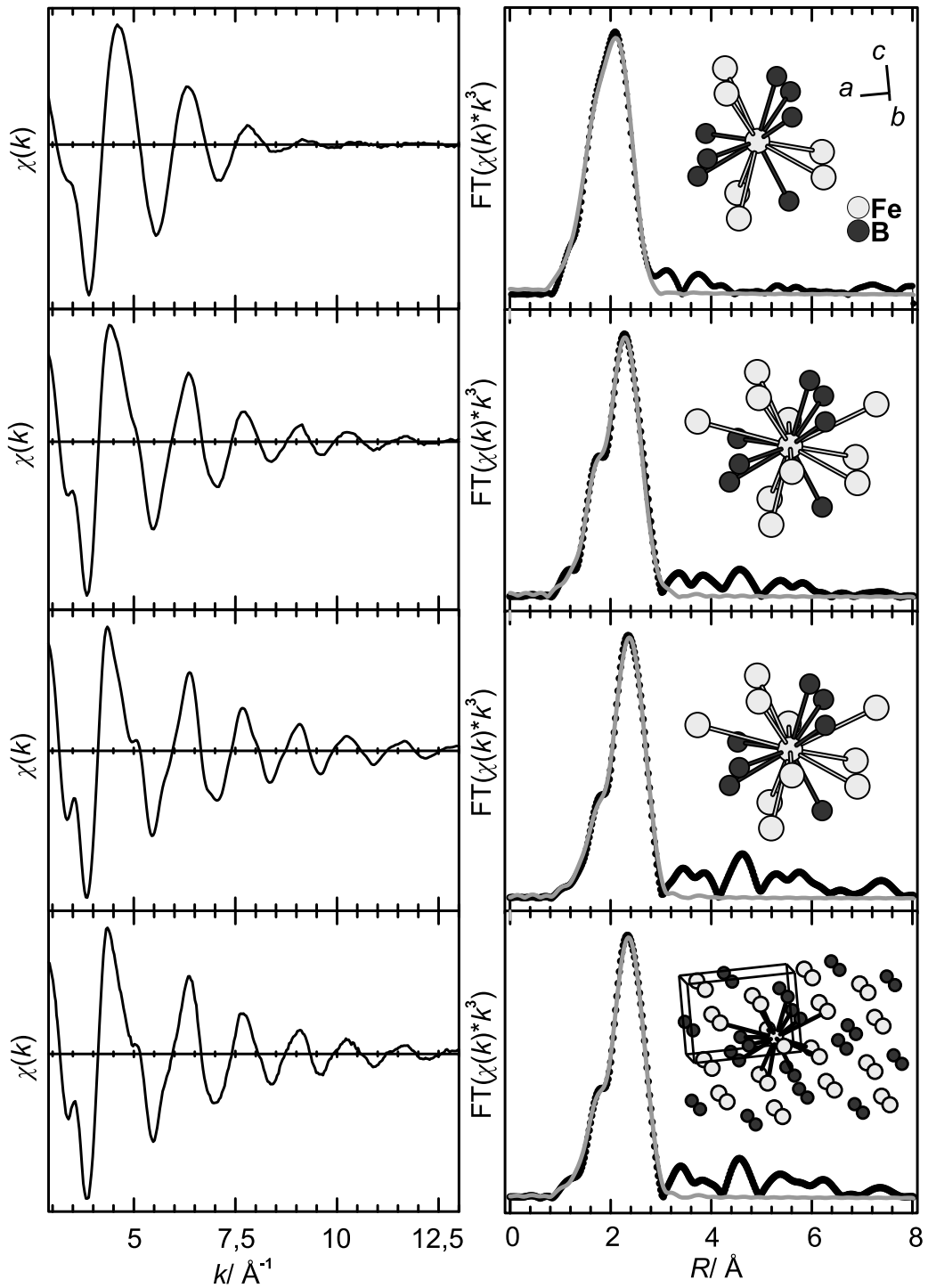


Abbildung 3.9: Links: Reduzierte EXAFS-Signale (von oben nach unten) von den Proben A, B, E und kristallinem β -FeB; Rechts: Einhüllende der Fourier-Transformierten (gepunktete schwarze Linien) der experimentellen Daten (von oben nach unten) von den Proben A, B, E und β -FeB und zugehörige EXAFS-Anpassungen (durchgezogene graue Linien). Schematische Zeichnungen zeigen die jeweiligen Koordinationssphären inklusive der für die Anpassung benutzten Streufade sowie die Struktur von β -FeB mit Elementarzelle (unten).

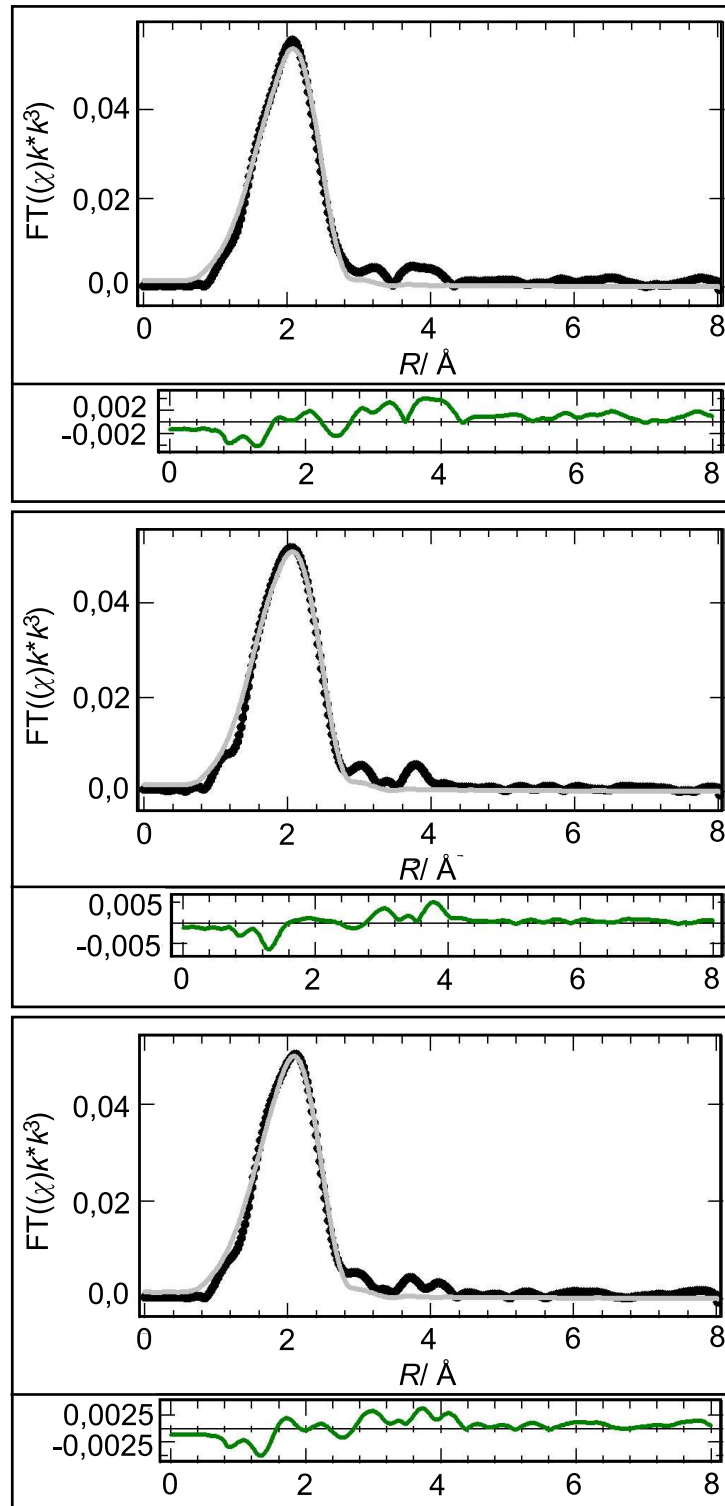


Abbildung 3.10: Ergebnis der Anpassung (graue Kurve) von β -FeB an die jeweilige Einhüllende der Fourier-Transformierten (schwarze Kurve) einschließlich der Differenzkurve (grün) von den Proben: A1 (oben), A2 (mittig) und A4 (unten)

Tabelle 3.6: Struktur- und Anpassungsparameter von den Proben A1, A2 und A4

Streuatom (Koordinationszahl)	Probe A1 $R/\text{\AA}$	Probe A2 $R/\text{\AA}$	Probe A4 $R/\text{\AA}$
B(1)	2,089	2,092	2,094
B(2)	2,098	2,101	2,103
B(2)	2,103	2,106	2,108
B(1)	2,112	2,116	2,118
B(1)	2,118	2,121	2,124
Fe(2)	2,545	2,549	2,552
Fe(4)	2,548	2,552	2,555
Fe(2)	2,853	2,857	2,860
Fensterbereich: $2,5\text{-}13\text{ \AA}^{-1}$, Fensterfunktion: Bessel, β : 4, Fitbereich: $1,355\text{-}3,000\text{ \AA}$, Anzahl der unabhän- gigen Parameter: 12, Anzahl der freilaufenden Para- meter: 4, R -Faktor: 4-5 % ; Debye-Waller-Faktoren: $0,0183\text{ \AA}^2\text{-}0,0221\text{ \AA}^2$; geschätzter Fehler 5 % (R : Ab- stand zwischen Absorber- und Nachbaratom, Ge- schätzter Fehler 1-2 % , Verfeinert über einen Expan- sionskoeffizienten in xyz -Richtung)			

In einem nächsten Schritt wurde die Anpassung des β -FeB Modells an die Fourier-Transformierte der Probe E unter Einbezug weiterer Koordinationsschalen fortgeführt. Neben den Einfachstreupfaden waren für die Anpassung nun auch Mehrfachstreupfade relevant. Aufgrund der oben dargelegten Anpassung der interatomaren Abstände und deren Ergebnis, daß die Abstände in Probe E im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen in β -FeB übereinstimmen, war es unter Fixierung der Koordinationszahlen (N) und der Abstände (R) sowie der begrenzten Freigabe der Debye-Waller-Faktoren (σ^2) und der Kantenlage (E_0) möglich, das Modell bis zu einem Radius von $4,1\text{ \AA}$ um das Absorberatom herum anzupassen. Das Ergebnis ist in Abb. 3.11 dargestellt. Die schematische Darstellung in Abb. 3.12 zeigt das Absorber- und die Nachbaratome, deren Streupfade berechnet und angepaßt wurden. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 3.7 enthalten.

Es ist festzuhalten, daß die kurzreichweitige Ordnung sowohl in der röntgenamorphen Probe B als auch in der kristallinen Probe E der von β -FeB entspricht.

Die Probe E wurde der Luft ausgesetzt und anschließend röntgenabsorptionspektroskopisch gemessen. Das Ergebnis (siehe Anhang A1) deckt sich mit dem Ergebnis der unter Schutzgas präparierten Probe.

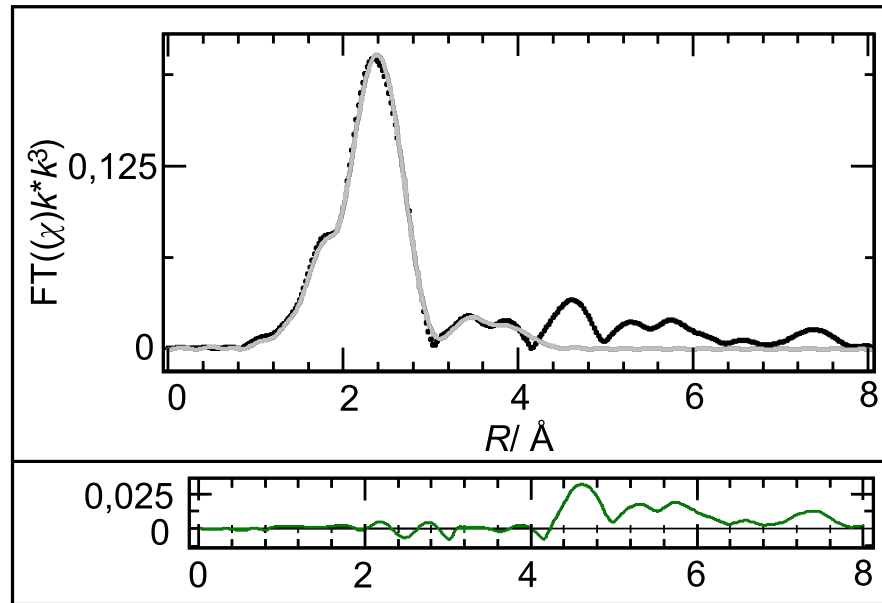


Abbildung 3.11: Einhüllende der Fourier-Transformierten (schwarz gepunktet) von Probe E mit EXAFS-Anpassung (grau) und Differenzkurve (grün)

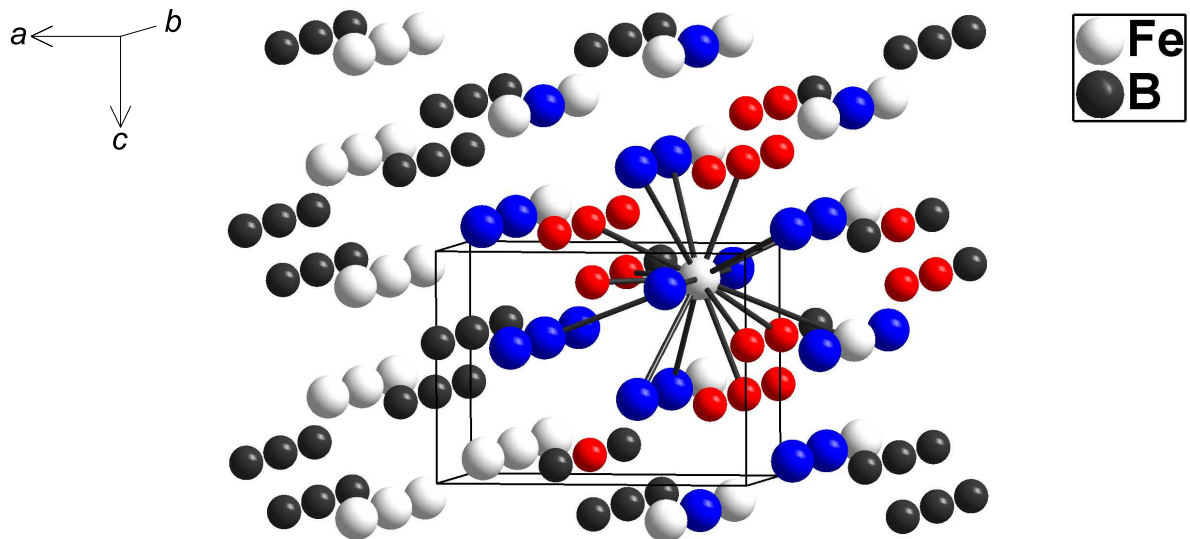


Abbildung 3.12: Ausschnitt der Struktur von β -FeB mit Streuatomen (blau: Fe, rot: B) und Elementarzelle, die Linien repräsentieren die Streupfade der ersten (Fe-B) und der zweiten (Fe-Fe) Koordinationsschale

Tabelle 3.7: Angaben zur Anpassung des β -FeB-Modells bis zu einem Streuradius von 4,1 Å an die Fourier-Transformierte der Probe E

Kristallstrukturmodell [7]	β -FeB
Fensterfunktion, β	Bessel, 4
Fensterbereich/ Å ⁻¹	2,5-13
Anpassungsbereich/ Å	1,355-4,100
Amplitudenreduktionsfaktor	0,755(1)
Debye-Waller-Faktoren/ Å ²	0,005663(5)
E_0 -Verschiebung/ eV	7,249(4)
Anzahl freilaufender Parameter	3
Anzahl unabhängiger Parameter	20
R -Faktor	0,050
Automatisierter F -Test für jeden Fit-Parameter	i. O.
Vertrauensintervall für jeden Fit-Parameter	i. O.

3.2.4.2.2 XANES

In einer Serie wurden das Präzipitat und die wärmebehandelten Proben (A1, A3, A4, A5, B, C1, D, E) hinsichtlich der Feinstruktur im Nahkantenbereich der Absorptionsspektren untersucht. Nach der Reduktion der Meßdaten auf eine untereinander vergleichbare Form wurden die XAFS-Spektren in Abb. 3.13 leicht entlang der Ordinate gegeneinander verschoben aufgetragen. Phänomenologisch betrachtet ist, angefangen beim Präzipitat über Proben mit zunehmender Temperatur, die Evolution der Charakteristika (einschließlich eins bis fünf), deutlich sichtbar. Dies erinnert an die Formation der Beugungsreflexe (Abb. 3.2) und spricht dafür, daß sich die Atome mit steigender Wärmebehandlungstemperatur mehr und mehr ordnen.

Im XANES-Bereich in Abb. 3.13 zeigt sich bei allen Substanzen eine Schulter, die mit eins und zwei markiert ist. Von den untersuchten Referenzmaterialien sind eins und zwei in dieser Form nur für β -FeB und α -Fe charakteristisch. Bei der Lage der Kante gibt es keinen Unterschied, der auf einen anderen formalen Valenzzustand als der, der im FeB, Fe₂B und α -Fe vorliegt, hinweist. Die Merkmale vier und fünf liegen im Gebiet der Mehrfachstreuung. Die Zunahme der Ordnung der Atome tritt besonders deutlich zwischen den Proben A5 (425 °C) und B (450 °C) zutage. Dieses Ergebnis korreliert mit dem Ergebnis der quantitativen EXAFS-Analyse (s. 3.2.4.2.1). Das Mahlen von β -FeB in einer Kugelmühle (Fa. Retsch MM200) beeinflusst das Spektrum, indem die Merkmale intensiver erscheinen, d. h. daß sich das Absorptionsspektrum im Vergleich zum Spektrum

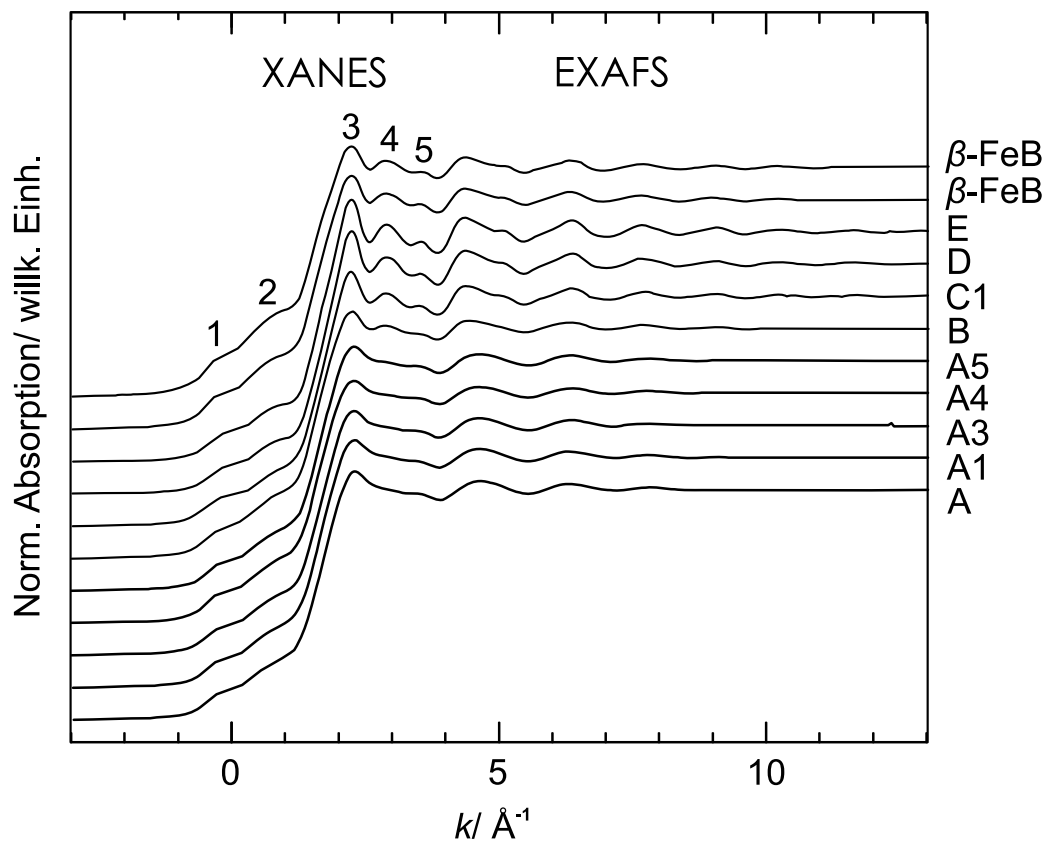


Abbildung 3.13: Feinstrukturen von den Proben (von unten nach oben) A (Präzipitat), A1 (300 °C), A3 (380 °C), A4 (400 °C), A5 (425 °C), B (450 °C), C1 (600 °C), D (750 °C), E (1050 °C), β -FeB zerkleinert in der Kugelmühle, β -FeB zerkleinert im Mörser

von im Mörser zerkleinertem Borid noch stärker mit Probe E (α -FeB) deckt. Beim Mahlen wird die Korngröße verringert, homogenisiert und führt zu einer besseren Verteilung der Probe in der Polyethylen-Matrix. Je größer die Inhomogenität in einer Probe ist, desto stärker wird die Absorption unterdrückt. [105]

Die weiterführende XANES-Analyse beruht auf der numerischen Berechnung von μ_x in Abhängigkeit von der Strahlenergie. Diese Aufgabe wurde mit dem Programmcode FEFF 8.4 ausgeführt. Die XANES wird auf der Grundlage eines Strukturmodells, d. h. durch die Angabe der Raumgruppe, Gitterparameter und kartesischen Atomkoordinaten, unter Verwendung eines *ab initio* selbst-konsistenten Mehrfachstreuungszugangs im Realraum berechnet. [56, 106] Von den Referenzstrukturmodellen liefert das von β -FeB [7] die größte Annäherung an die experimentellen Absorptionskurven. Die gemessenen Nahkantenspektren vom Präzipitat (A) und α -FeB (E) sind in Abb. 3.14 gegen die simulierten Spektren aufgetragen. Der Unterschied in der Kantenlage zwischen berechneten und simulierten Spektren wurde durch eine Verschiebung um -5 eV ausgeglichen.

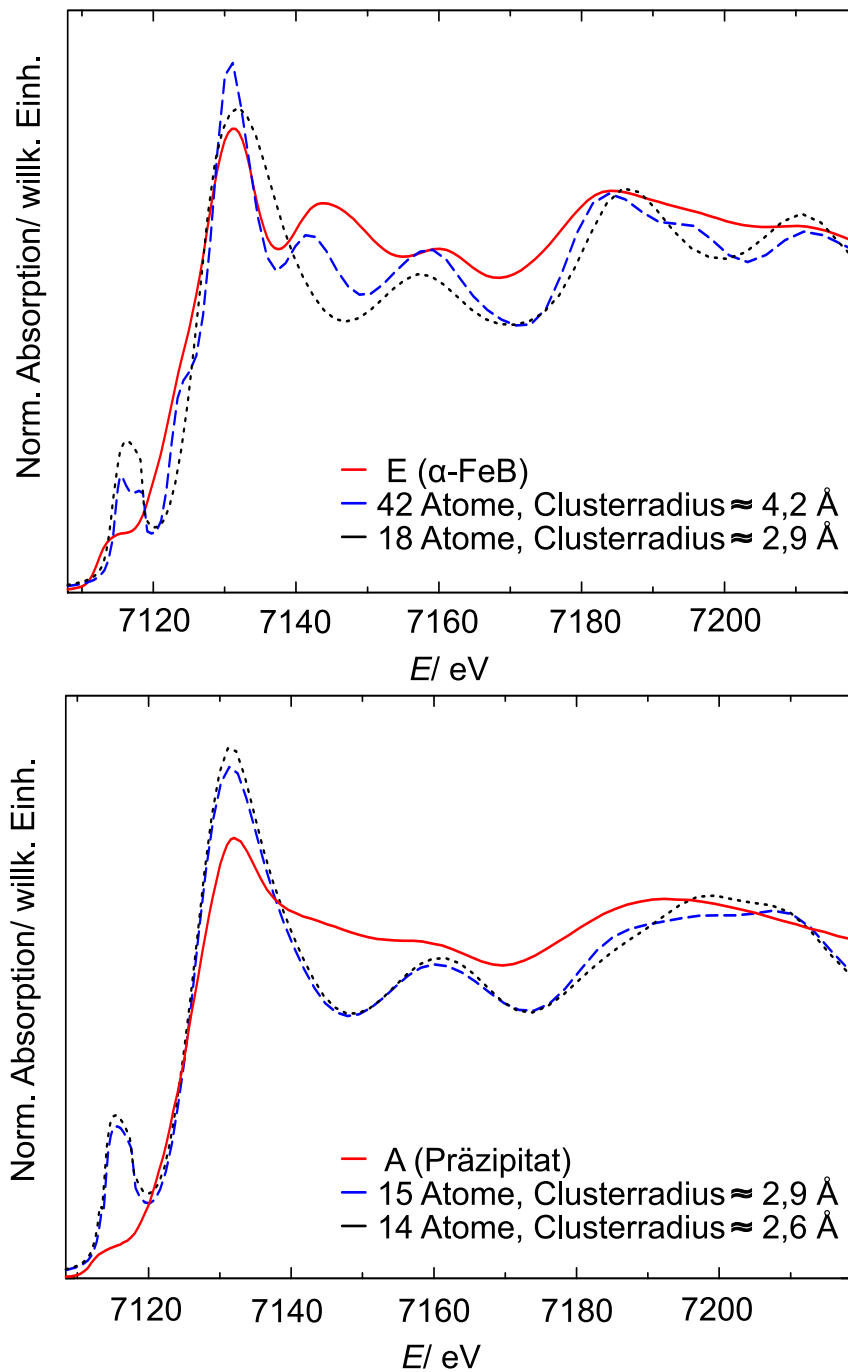


Abbildung 3.14: Experimentelle (durchgezogene Linien) und berechnete (gestrichelte und gepunktete Linien) Feinstrukturen der Proben E (oben) und A (unten)

Das für einen Cluster von 42 Atomen bzw. einem Radius von rund 4,2 Å berechnete Spektrum des Monoborids weist alle Merkmale von Probe E (1050 °C) auf. Die gepunktete Kurve dagegen veranschaulicht, daß eine Umgebung um das Absorberatom von zwei Koordinationsschalen (18 Atome bzw. rund 2,9 Å) noch nicht ausreicht, um die XANES übereinstimmend zu simulieren. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der EXAFS-Anpassung, bei der 42 Atome mit einbezogen werden konnten. Es rechtfertigt zudem die Anpassung im EXAFS-Bereich über zwei Koordinationsschalen hinaus. Für das Präzipitat dagegen konnte eine ausreichende Übereinstimmung nur mit weniger als 42 Atomen bzw. weniger als vier Koordinationsschalen in der Simulation erreicht werden. Der strukturelle Parameter der Clustergröße wurde variiert. Die untere Grafik in Abb. 3.14 zeigt die berechneten Spektren der β -FeB Struktur mit jeweils 14 und 15 Atomen im Vergleich zur experimentellen XANES vom Präzipitat. Erst die ausreichende Reduzierung der Anzahl der Clusteratome führt zur Unterdrückung der Resonanz bei ca. 7145 eV und dem Auftreten von einem anstatt zwei Merkmalen bei ca. 7200 eV. Eine Abhängigkeit der XANES nicht nur von der elektronischen Struktur sondern auch von strukturellen Parametern wie der Größe und der Form von Partikeln wurde bereits für metallische Cluster gezeigt. [107]

3.2.4.3 Elektronenmikroskopie

Proben der Versuchsserien A, B, C, D und E wurden im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Wie die TEM-Bilder in Abb. 3.15 zeigen, liegen die Partikel im Präzipitat (Probe A) nanoskalig und zudem agglomeriert vor. Im Elektronenbeugungsbild waren weder scharfe Reflexe noch (diffuse) Beugungsringe zu erkennen. Ebenfalls nanopartikulär liegt das thermisch behandelte Präzipitat (Probe B) vor. Dies ist anhand der Abb. 3.16 und 3.17 deutlich sichtbar. In beiden Abbildungen sind die Netzebenen der Nanoteilchen erkennbar, d. h. Probe B ist nanokristallin. Dieses Ergebnis untermauert die EXAFS-Analyse, denn bereits dort wurde in Probe B eine höher geordnete Struktur als im Präzipitat aufgeklärt. In dem kleinen Bild der Abb. 3.16 ist eine FFT-Aufnahme (engl.: fast fourier transformation), auf der Beugungsreflexe erkennbar sind, von einzelnen Partikeln gezeigt. Die diesen Reflexen entsprechenden Netzebenenabstände (d -Werte) sind in Tab. 3.8 im Vergleich mit übereinstimmenden d -Literaturwerten von kristallinem β -FeB gelistet.

Tabelle 3.8: Netzebenenabstände d von Probe B und β -FeB [7]

Probe B $d/\text{\AA}$	β -FeB $d/\text{\AA}$ (hkl)
$1,45 \pm 0,03$	1,4704 (020) 1,4514 (311) 1,4253 (212)
$1,57 \pm 0,03$	1,5954 (112)
$2,03 \pm 0,03$	2,0238 (002) 2,0077 (210)

Es wurden defokussierte Hellfeld-Bilder von den Proben B, C, D und E aufgenommen und in Quadrantenform zusammengefügt (Abb. 3.18). Bei den Proben B, C und D treten Fresnel-Säume deutlich hervor. Sie spiegeln Dichteunterschiede und in letzter Konsequenz Korngrenzen wider. Daher scheinen trotz der hohen Temperatur von bis zu 750 °C die Korngrößen bei unter 20 nm zu liegen. Zusammen mit den berechneten Scherrer-Größen aus den Pulverdiffraktogrammen siehe Tab. 3.2 lässt sich als Ergebnis eine Teilchengröße von weniger als 25 nm zusammenfassen. Die Elektronen werden mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur des Präzipitats, wie anhand der Bilder der thermischen Produkte B, C, D und E in Abb. 3.19 zu erkennen ist, stärker gebeugt. Bei den Proben B bis D sind nur Beugungsringe, deren Diffusität aber von B nach D abnimmt, zu erkennen. Bei Probe E sind Reflexe zusammen mit Beugungsringen zu sehen. Die Beugungsringe der Proben gehen nahezu fließend von einer zur nächsten Probe über. In Abb. 3.19 ist zusätzlich eine Debye-Scherrer-Aufnahme eingefügt, welche aus dem Pulverdiffraktogramm von Probe E (α -FeB) ermittelt wurde, und die mit den Elektronenreflexen bzw. Beugungsringen relativ übereinstimmt.

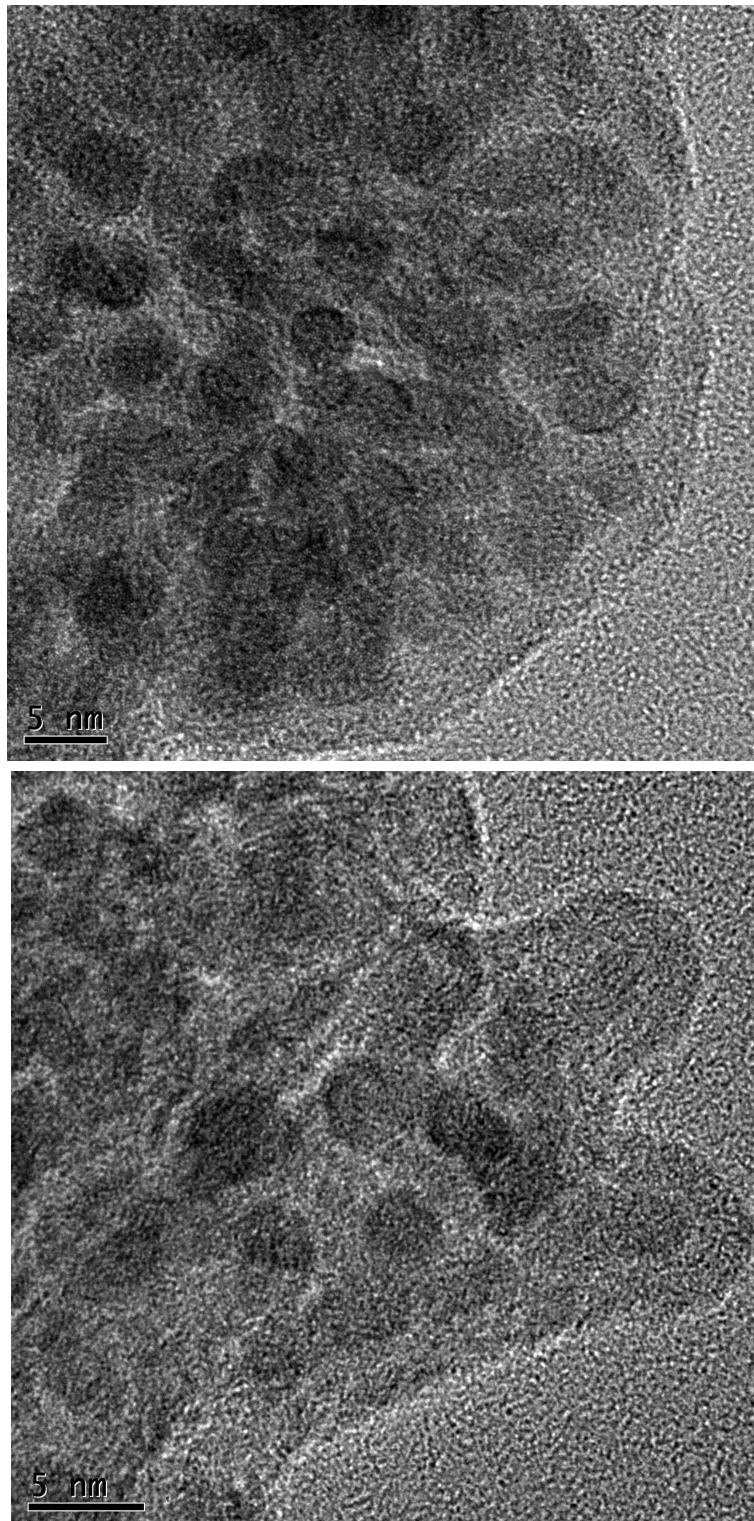


Abbildung 3.15: Beide TEM-Aufnahmen zeigen die im Präzipitat vorliegenden agglomerierten Nanopartikel (Gerät: JEM 2200 FS, Fa. JEOL, Standort: Universität Hamburg)

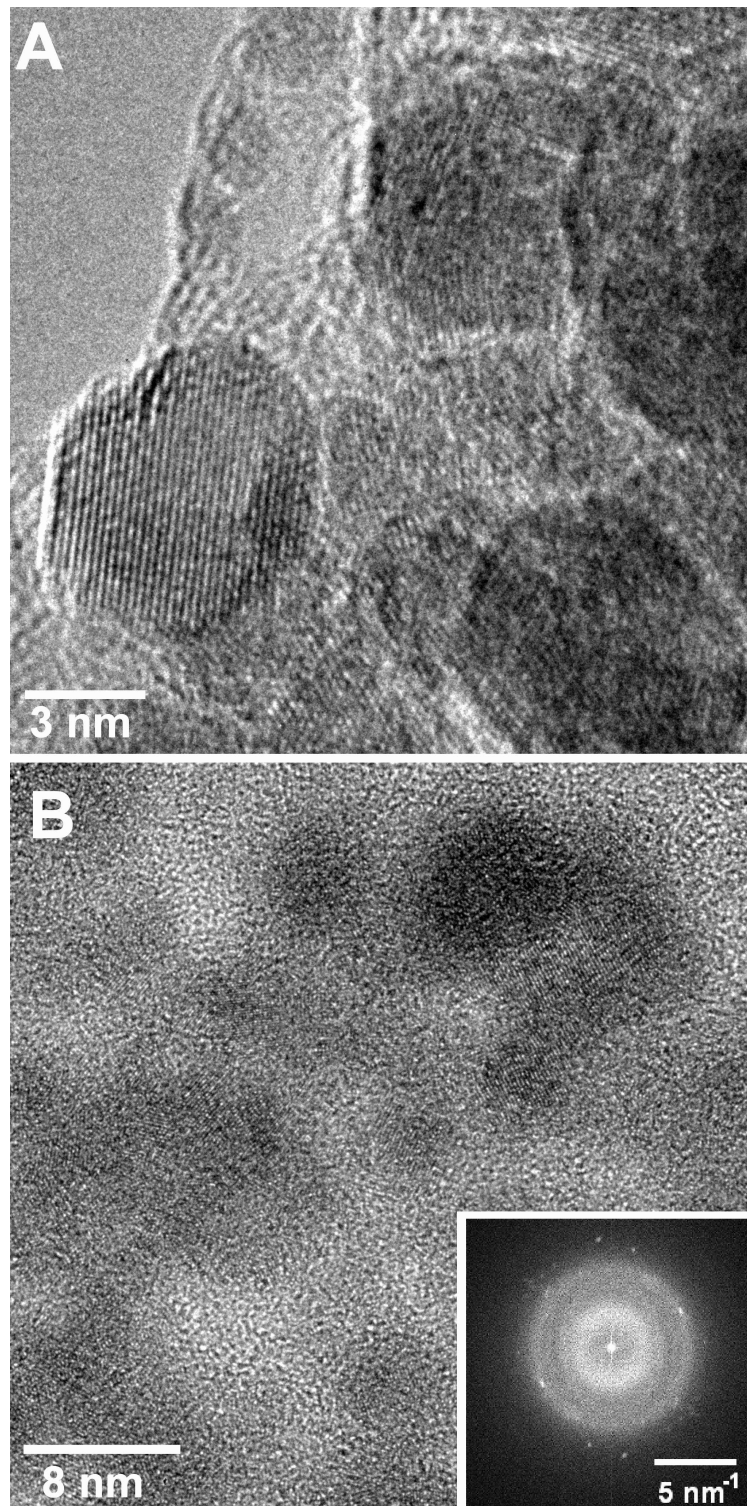


Abbildung 3.16: Bild A und Bild B zeigen die nanopartikuläre Probe B mit Netzebenen und zugehöriges kleines Bild zeigt die FFT-Aufnahme der Netzebenen (Gerät: JEM 2200 FS, Fa. JEOL, Standort: Universität Hamburg)

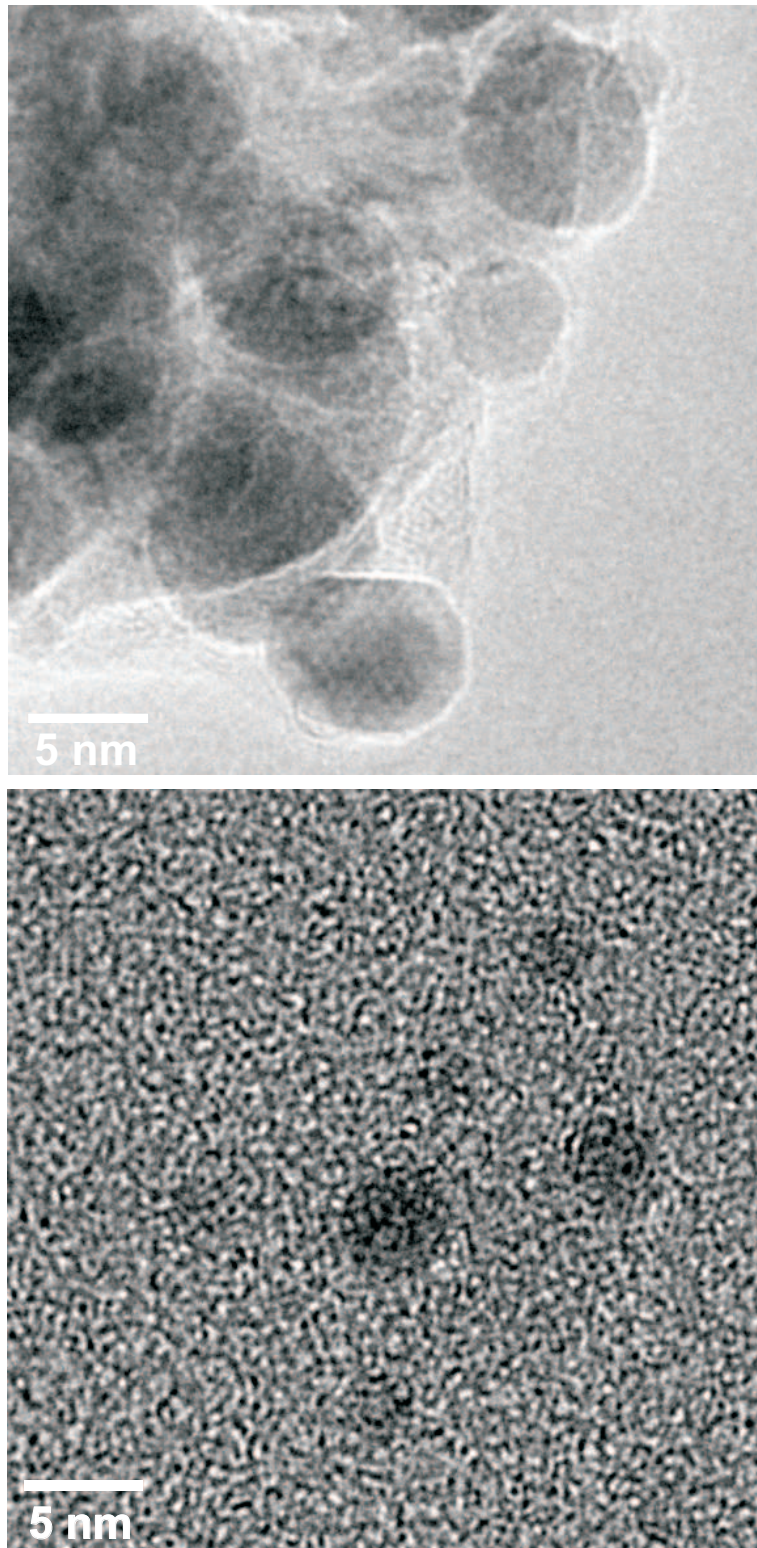


Abbildung 3.17: TEM-Bilder von Probe B (oben und unten) und Nanoteilchen mit Netzebenen (nur oben) (Gerät: CM300 UT, Fa. Philips, Standort: Universität Hamburg)

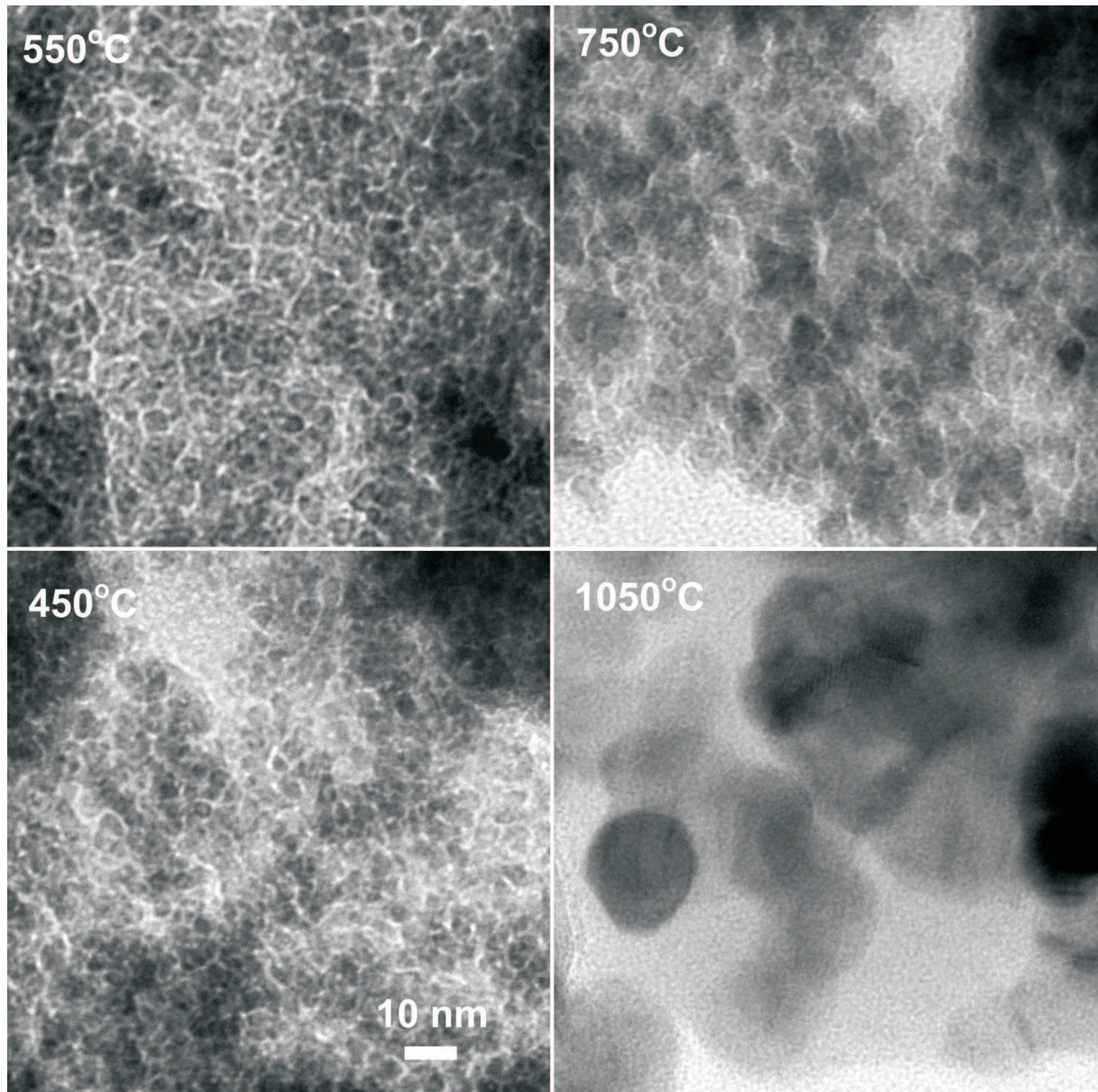


Abbildung 3.18: TEM-Aufnahmen von thermisch behandelten Proben B (450 °C), C (550 °C), D (750 °C) und E (1050 °C) (Gerät: Tecnai G2 Sphera, Fa. FEI, Standort: University of California, Santa Barbara, USA)

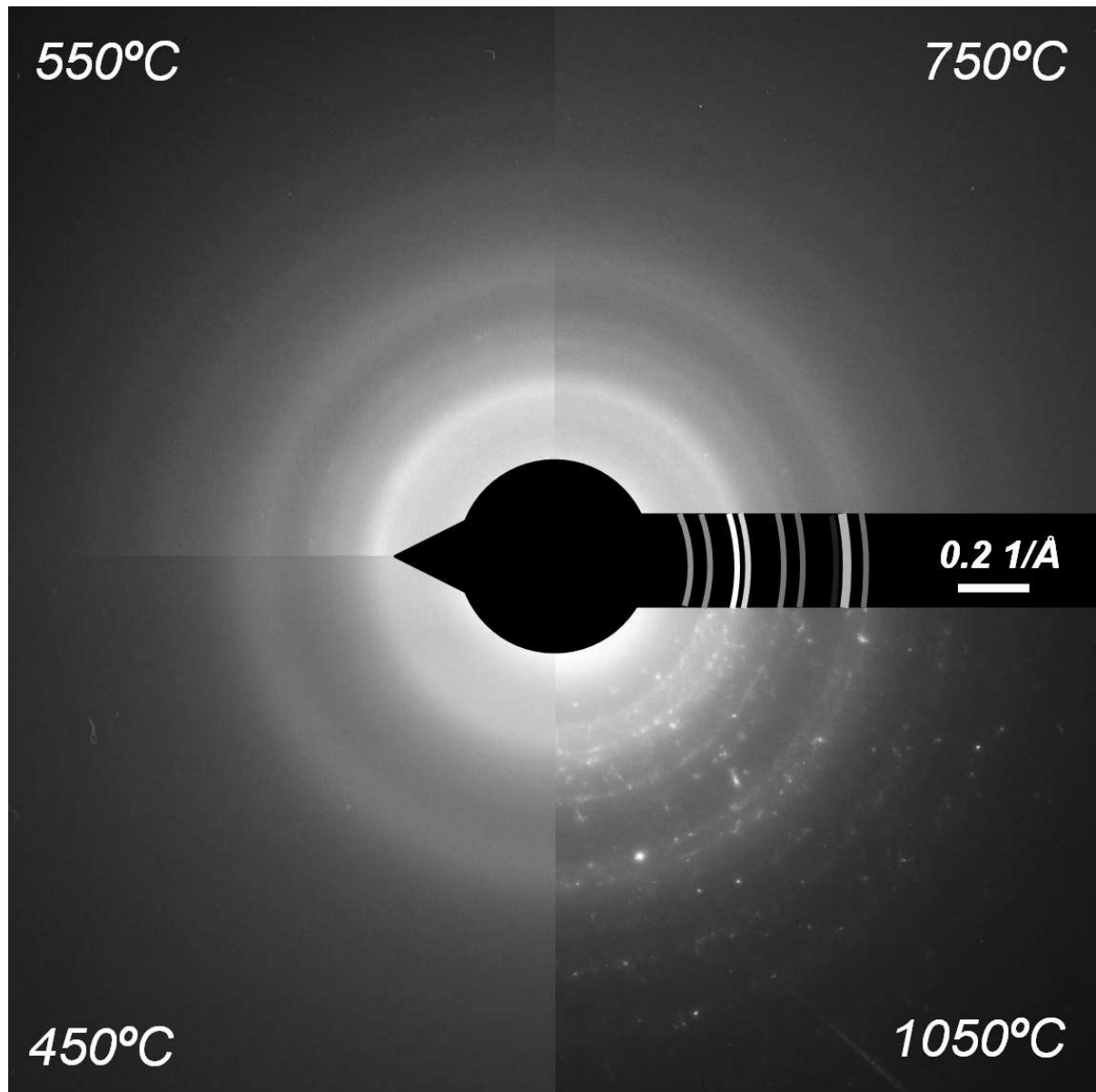


Abbildung 3.19: Elektronenbeugungsbilder von thermisch behandelten Proben bei 450 °C (B), 550 °C (C), 750 °C (D) und 1050 °C (E); zusätzlich ist eine aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm von Probe E berechnete Debye-Scherrer-Aufnahme eingefügt (Gerät: Tecnai G2 Sphera, Fa. FEI, Standort: University of California, Santa Barbara, USA)

3.2.4.4 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Es wurden Elektronenenergieverlustspektren von den nano-Proben A (Präzipitat), A4 (400 °C) und C (550 °C) über einen Energiebereich von 160 eV bis 1010 eV gemessen. Dies erfolgte an vier bis sechs Stellen in jeder Probe. Die Energieauflösung betrug 0,5-1,0 eV. Die Rohdaten wurden vor der Interpretation untergrundkorrigiert und die Mehrfachstreuanteile entfernt. In den Spektren (Abb. 3.20) sind elementspezifische Ionisationskanten zu sehen. Anhand des Vergleichs der experimentellen Kantenlagen mit Ionisationsenergieliteraturwerten [108], die im Programm HEPHAESTUS [109] implementiert sind, konnten folgende Elemente in den Proben bestimmt werden: Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff und Eisen. In Abb. 3.20 ist gezeigt, daß die K-Kanten von Bor bei ca. 188 eV, von Kohlenstoff bei ca. 284 eV, von Sauerstoff bei ca. 543 eV und die L_2/L_3 -Kanten von Eisen bei ca. 720 eV/ 707 eV auftreten. Diese Elemente sind zusammen an jeder Probenstelle detektiert worden. B und Fe können eindeutig dem Probenmaterial zugeordnet werden. Die Herkunft von Kohlenstoff könnte sowohl in der Probe selbst als auch im Probenträger, einer kohlenstoffbeschichteten Lochfolie, liegen. Die Anwesenheit von Sauerstoff läßt sich durch den Kontakt des Präparates mit Luft während des Transfers ins Transmissionselektronenmikroskop erklären. Es ist bekannt, daß sich bei kleinen Partikeln schnell und leicht eine Oxidschicht ausbilden kann. [23, 110] Hinzu kommt, daß die Bildung einer Ligandenschicht während der Synthese nicht unwahrscheinlich ist.

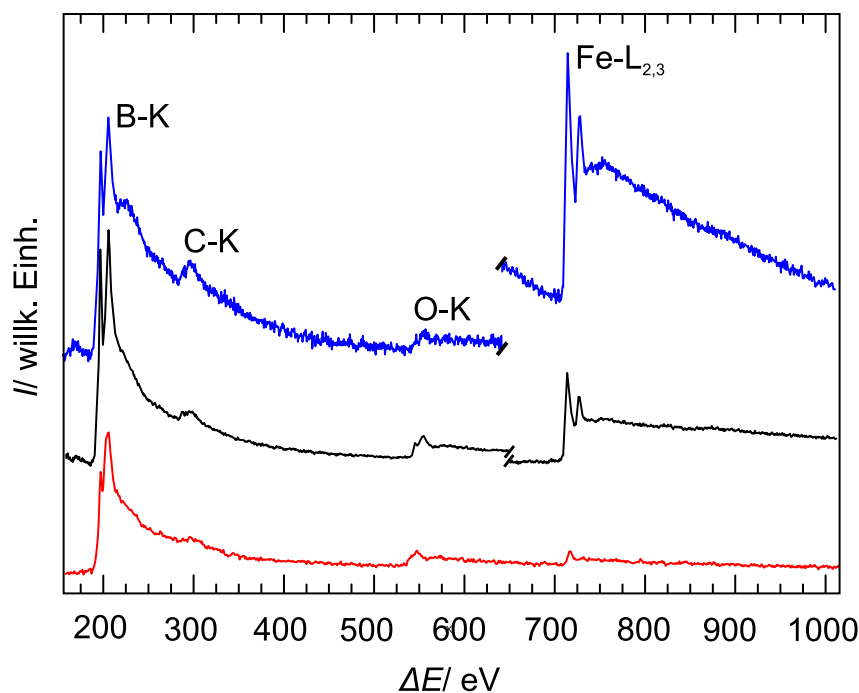


Abbildung 3.20: Von unten nach oben: Elektronenenergieverlustspektren von den Proben A (Präzipitat), A4 (400 °C) und C (550 °C) und zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt aufgetragen

Die Feinstruktur der Bor K-Ionisationskante von der bei 400 °C erhitzten Probe (A4) wurde gemessen. Zum Vergleich wurden die Feinstrukturen von β -FeB, verschiedenen Bor-Modifikationen [111], Fe₂B [103] und FeBO₃ [103] herangezogen. Die Energieauflösung betrug 0,1 eV. Die Nahkantenstrukturen, welche an vier unterschiedlichen Stellen der jeweiligen Probe gemessen und zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt aufgetragen wurden, erscheinen in der Abb. 3.21. Bei allen durchgeführten Messungen wurde zuvor eine Kalibrierung anhand des Nullverlustpeaks und der darausfolgenden Nullpunktsbestimmung durchgeführt. Jedoch ist das Auftreten einer Variation in der elementspezifischen Kantenlage gerätebedingt möglich.

Die Feinstrukturen des β -FeB ähneln sich zwar, jedoch sind die drei unterhalb von 220 eV auftretenden Erhebungen je Probenstelle unterschiedlich stark ausgeprägt. Als Ursache hierfür wurde die unterschiedliche und z. T. große Probendicke des Präparates vermutet, welche im TEM visuell erkennbar war. Bei dickeren Proben ist die Wahrscheinlichkeit größer, daß die transmittierten Elektronen mehr als einmal inelastisch gestreut werden, so daß die Form des Energieverlustspektrums verzerrt wird. [68] Die Spektrenauflösung nimmt mit zunehmender Probendicke ab. Wiederholte Messungen und unterschiedliche TEM-Präparationstechniken des sowohl im Lichtbogen als auch im Hochfrequenzinduktionsofen hergestellten Monoborids, so z. B. das Zerkleinern der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Probe, um scharfe Kanten zu erzielen, führte dennoch nicht zu einheitlichen Spektren.

Dagegen ist die Feinstruktur der nanoskaligen Probe A4 an den vier untersuchten Stellen einheitlich und durch das Auftreten zweier unterschiedlich scharfer Peaks recht ausgeprägt. Wie bereits mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie nachgewiesen wurde, sind die Eisen- und die Boratome nach dem Erhitzen bei 400 °C noch sehr stark ungeordnet. Die Amorphizität könnte zu dieser Spektrenform beitragen. Als weitere Ursache für die hier gezeigte Feinstruktur könnte der Sauerstoffgehalt verantwortlich sein. Die Feinstruktur ähnelt von der Anzahl und der Form der Peaks her einem Borat, speziell FeBO₃ (s. Abb. 3.21), welches von [103] synthetisiert und mittels EELS untersucht wurde. Die unmittelbare B-Atomumgebung wäre demnach der Umgebung im FeBO₃, wobei das B-Atom dort trigonal planar von Sauerstoffatomen koordiniert ist, sehr ähnlich. Die trigonale und tetraedrische Koordination der B-Atome in Eisenboraten anhand von B1s-ELNES wurde bereits von Sauer et al. [112] untersucht. Ebenfalls trigonal planar koordiniert von O-Atomen ist das B-Atom im Boroxid B₂O₃. Der Vergleich mit dem Literaturspektrum zeigt ebenfalls eine gewisse Ähnlichkeit. [113] Der extrem hohen Luftempfindlichkeit aller unterhalb von 450 °C erhitzten Proben trägt dieses Ergebnis Rechnung. Es zeugt von einer bevorzugten Ausbildung von Bindungen zwischen B und O.

Anhand des Vergleichs der ELNES von jeweils α -, β -rhomboedrischem und amorphem Bor mit der Probe A4 kann ausgeschlossen werden, daß die nanoskalige Probe aus elementarem Bor besteht.

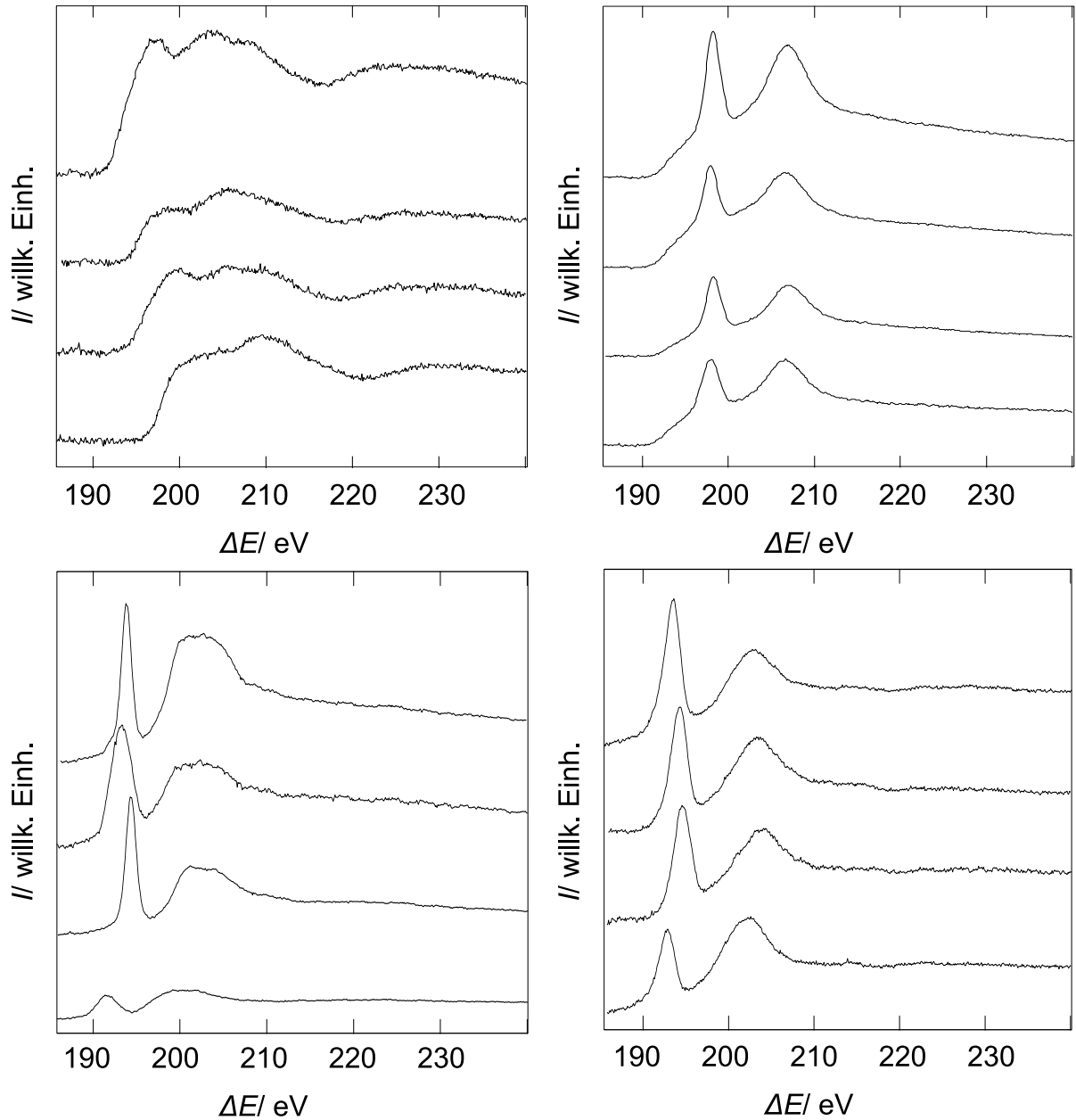


Abbildung 3.21: ELNES der Bor K-Kante von β -FeB (links oben), von der Probe A4 (rechts oben), Fe_2B [103] (links unten) und FeBO_3 [103] (rechts unten); jeweils an vier Probenstellen gemessen

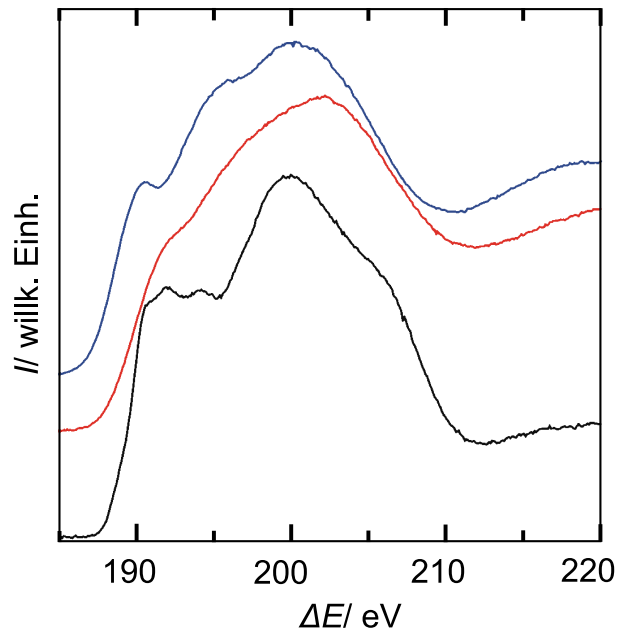


Abbildung 3.22: ELNES der B_K -Ionisationskante von α - (unten), β - rhomboedrischem (oben) und amorphem Bor (Mitte) [111]

3.2.4.5 Röntgenspektroskopie und optische Emissionsspektrometrie

Komplementär zur EELS-Analyse wurden mit der Röntgenspektroskopie die Elemente Eisen, Bor, Kohlenstoff und Sauerstoff sowohl im Präzipitat als auch in den thermisch behandelten Produkten B, C, D und E detektiert. Im Gegensatz zu den hier durchgeführten EELS-Messungen wurde ein sehr viel größerer Energiebereich (>1000 eV) abgedeckt. Aufgrund dessen konnte zudem in einzelnen, wenigen Proben in geringem Maße und lokal begrenzt das Element Brom (K-Linien) detektiert werden. Es liegt nahe, anzunehmen, daß Brom, dessen Herkunft im Edukt Eisenbromid begründet ist, durch die Aufarbeitung der Produkte (Filtration, Waschen des Niederschlages) nicht vollständig entfernt werden konnte und immer noch im Präzipitat in Form eines Bromids enthalten ist.

Für Proben aus den Versuchsreihen B, C, D und E wurde an jeweils drei Stellen die Zusammensetzung quantifiziert. Entsprechende Aufnahmen von den Oberflächen der Proben B, C, D und E sind in 3.23 abgebildet. Die Anteile an Bor, Kohlenstoff, Sauerstoff sowie Eisen und das Verhältnis von Bor zu Eisen variieren innerhalb einer Probe sehr stark. Das B/Fe-Verhältnis liegt in Probe B zwischen 1,9 und 2,4, in C zwischen 1,2 und 1,5, in D zwischen 0,9 und 1,5 und in E zwischen 1,0 und 1,2. Von Probe B wurde im Vergleich dazu mittels ICP-OES ein B/Fe-Verhältnis von 1,5 bis 1,7 ermittelt. Die Standardabweichungen betrugen 0,1 bis 0,01 für Bor und 0,08 bis 0,01 für Eisen. Der Überschuß an Bor tritt nicht unerwartet auf, weil das Verhältnis in den Ausgangsstoffen, $LiBH_4$ und $FeBr_2$, bereits 2 : 1 betrug. Die Summe der Anteile von B und Fe betrug

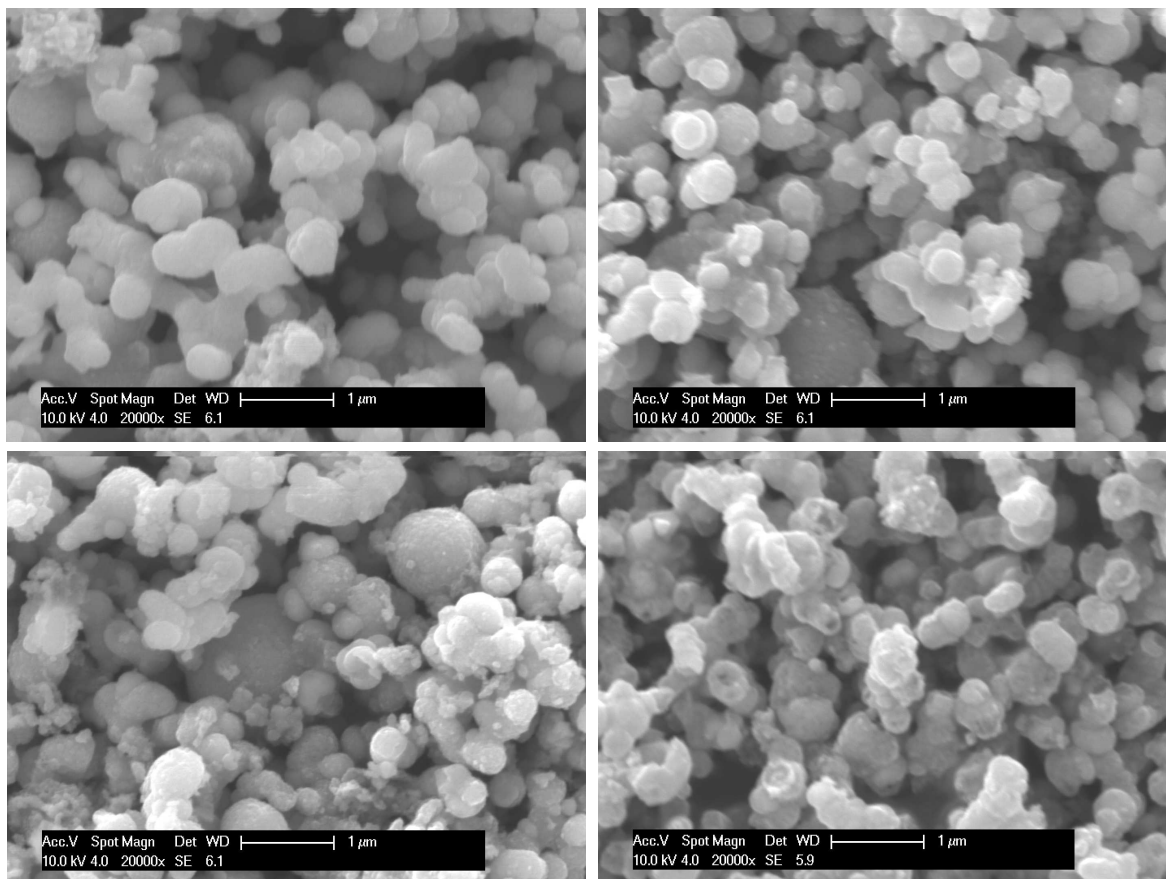


Abbildung 3.23: SEM-Aufnahmen von den thermisch behandelten Produkten B, C, D und E (im Uhrzeigersinn links unten beginnend)

wie bei der Röntgenspektroskopie weniger als 100 %. Lithium wurde mit weniger als 0,5 Gew.-% und einer Standardabweichung kleiner als 0,05 Gew.-% bestimmt. Kohlenstoff könnte durch die kohlenstoffhaltige Probenträgerfolie mitverursacht worden sein. Weiterhin wäre es naheliegend, daß organische Lösemittelmoleküle um jedes Partikel eine Ligandenschicht ausbildeten, die während des Waschprozesses nicht entfernt und bei der nachträglichen thermischen Behandlung zur Carbonisierung geführt hat. Als Sauerstoffquelle kommt Luftsauerstoff während des Transfers ins Rasterelektronenmikroskop in Frage. Eine zweite Quelle ist das zu 99,996 % aus Argon bestehende Schutzgas, welches während der Synthese und Aufarbeitung eingesetzt wurde.

3.2.4.6 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie

Mit der Differenzthermoanalyse in Kombination mit der simultanen Thermogravimetrie wurden thermisch behandelte Präzipitatproben aus der Versuchsreihe A1 untersucht. In einem Handschuhkasten wurden jeweils 30 - 40 mg pulverförmige Probe in einen Korund-Tiegel eingewogen und mit einem Deckel verschlossen. In einem STA 409 EP (Fa. Netzsch) wurde die Probe in einem Strom (100 ml/ min) aus Argon (99,996 %) mit 10 °C/ min bis 1420 °C erhitzt und anschließend

auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Rückstand wurde pulverdiffraktometrisch untersucht.

Die in Abb. 3.24 gezeigte TG-Kurve steigt mit zunehmender Temperatur an. Es wird eine Massenzunahme von $\approx 10\%$ verzeichnet. Im Vergleich zu den TG-Kurven von den Referenzsubstanzen FeB und Fe₂B (Abb. 3.46 und 3.47) wurde auch dort eine Massenzunahme registriert. Als Beispiel aus der Literatur [23] für eine mittels Thermogravimetrie gemessene Zunahme der Masse sei die thermische Behandlung von Präzipitaten aus der wäßrigen Borhydridreaktion mit FeSO₄ in einer Ar-Atmosphäre angeführt. Die Zunahme wurde von Corrias et al. [23] auf Restsauerstoff (10 ppm) im Inertgas zurückgeführt. Mit hochreinem Argon ($> 99,9997\%$) trat dort dieser Effekt nicht mehr auf.

Die DTA-Kurve in Abb. 3.24 weist um die 500 °C, kaum nachweisbare, exotherme Effekte auf. Für die Bestätigung und einen genaueren Aufschluß dieser Beobachtung wurden DSC-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dazu werden in Abschnitt 3.2.4.7 diskutiert und in Abb. 3.26 gezeigt. Im oberen Temperaturbereich der DTA-Kurve treten zwei endotherme Effekte bei ≈ 1190 °C (Peakmaximum) und bei ≈ 1360 °C (Peakmaximum) auf. Die Reflexe im Beugungsmuster des Rückstandes konnten einem Gemisch aus α -Fe (PDF 00-006-0696, [99]), β -FeB (PDF 01-076-4447, [7]) und Fe₂B (PDF 01-076-4446, [7]) zugewiesen werden (Abb. 3.25). Eine weitere DTA/TG-Messung bis 1270 °C, die somit vor dem Einsetzen des zweiten thermischen Effektes abgebrochen wurde, wurde durchgeführt. Der Rückstand setzte sich aus den gleichen Phasen wie zuvor zusammen.

Die beiden thermischen Effekte ähneln denen, die in den Thermogrammen von den Referenzboriden, FeB und Fe₂B, zu sehen sind (Abb. 3.46 und 3.47). Hinzu kommt die Übereinstimmung der Phasen im Rückstand im Vergleich zu denen im Rückstand von FeB (s. Abb. 3.48). Aus diesen Gründen liegt die Schlußfolgerung nahe, daß es sich bei den thermischen Effekten um die gleichen wie bei den Referenzeisenboriden handelt, welche auf den Übergängen im Phasendiagramm vom System Fe-B [114]: Flüssigkeit $\rightleftharpoons \gamma$ -Fe + Fe₂B bei 1174 ± 30 °C und Flüssigkeit + FeB \rightleftharpoons Fe₂B bei 1389 ± 20 °C basieren (s. Abschnitt 3.3.1.3.4).

Die Ursache für das Auftreten der Effekte bei hohen Temperaturen kann daher nicht eindeutig der Probe zugeordnet werden. Es besteht der begründete Verdacht, daß, wie sich im Falle der kristallinen Eisenboride herausgestellt hat, das Tiegelmaterial Korund sich bei hohen Temperaturen unter den angegebenen Bedingungen für die DTA/TG der Boride nicht eignet. Es finden Reaktionen statt, bei dem Bor der Probe entzogen wird.

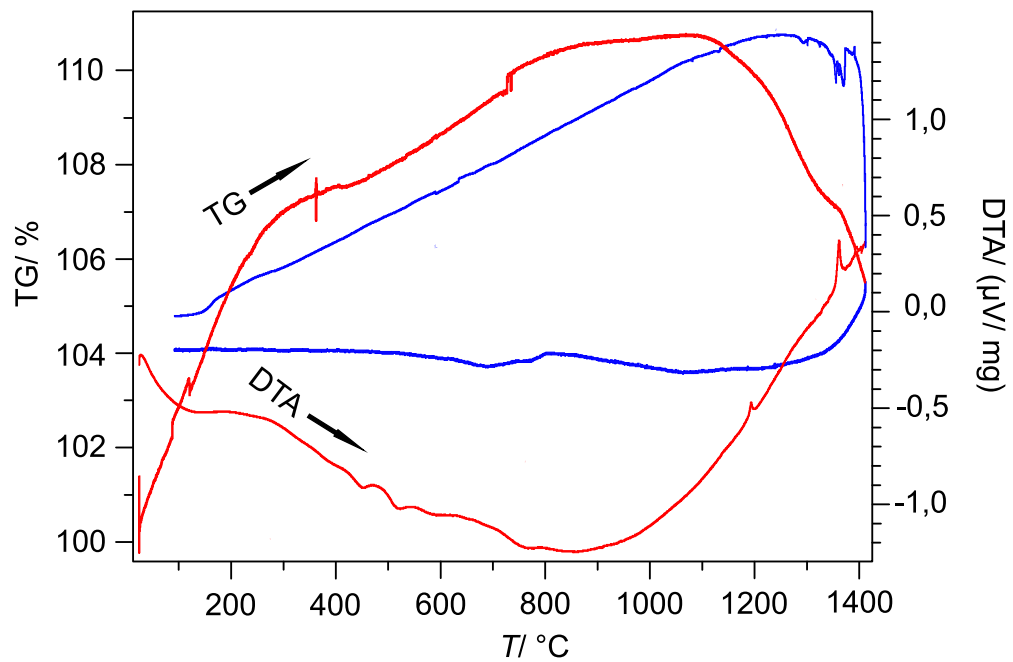


Abbildung 3.24: Thermogramm von Probe A1, Heizkurven sind in rot und Abkühlkurven in blau dargestellt

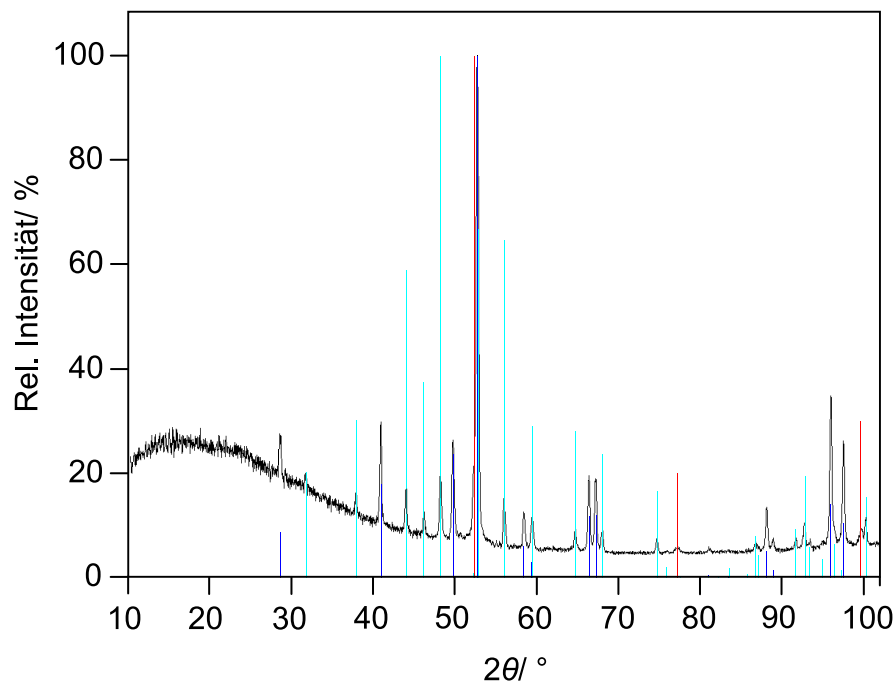


Abbildung 3.25: Mit $\text{Co K}\alpha_1$ -Strahlung gemessenes Diffraktogramm vom Rückstand der Probe A1 nach der DTA/TG; Reflexe von α -Fe (rot), Fe_2B (blau) und β -FeB (hellblau) aus der PDF-Datenbank [35] sind untergelegt

Es gibt mehrere Literaturbeispiele, in denen nanoskalige Präzipitate, welche aus einer Borhydridreaktion mit Fe-Salzen in Lösung erhalten wurden, mittels DSC charakterisiert wurden. Zum Beispiel haben Yiping et al. [115] Kristallisationstemperaturen des Primärproduktes zu $\approx 475\text{ °C}$, Wang et al. [25] zu $\approx 595\text{ °C}$, Hu et al. [116] zu $\approx 500\text{ °C}$ und Inoue et al. [117] zu $\approx 465\text{ °C}$ bestimmt. Ein direkter Vergleich der Literaturbeispiele ist jedoch problematisch. Obwohl die Präzipitate unterschiedlicher Autoren alle amorph waren, unterschieden sie sich in den Synthesbedingungen und in der chemischen Zusammensetzung. Auch die Versuchsparameter während der DSC waren nicht einheitlich. Die pulverdiffraktometrische Analyse erfolgte zudem indirekt, d. h. unabhängig von den DSC-Messungen über thermische Behandlungen des Primärproduktes. Bei Yiping et al. waren die DSC-Kurven untereinander sehr unterschiedlich - abhängig vom B-Gehalt. Mit 17 Atom-% Bor im Niederschlag zeichnete sich ein deutlich exothermer Peak bei 475 °C ab. Pulverdiffraktometrisch wurde als Kristallisationsprodukt nach einstündiger thermischer Behandlung im Vakuum α -Fe aber nach 24 h ein Gemisch aus α -Fe und Fe_2B erhalten. Wang et al. ordneten die Bragg-Reflexe einem Eisenborid mit Verweis auf die PDF-Datenbank zu. Da jedoch keine PDF-Nummer bzw. Referenzliteratur angegeben wurde, ist nicht klar, um welche Boridphase es sich handeln könnte. Inoue et al. erreichten eine Kristallisation des amorphen Niederschlags mit 35,1 Atom-% Bor bei 465 °C und bei Hu et al. nahm mit steigendem B-Gehalt (29 - 40 Atom-%) auch die Kristallisationstemperatur (ca. 480 bis 550 °C) zu. Eine Identifizierung der kristallinen Phase(n) erfolgte jedoch nicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen mit einem Differenzkalorimeter DSC 204 (Fa. Netzsch), welches nach dem Wärmestromprinzip arbeitet, durchgeführt. Es wurden jeweils ca. 10 mg der Proben aus den Versuchsreihen A, A1, B und E in einen Aluminiumtiegel eingewogen (A, A1 und B in einem Handschuhkasten) und dieser mit dem Deckel, welcher ein kleines Loch enthält, kalt verschweißt. Die Proben A (Präzipitat), A1 (300 °C), B (450 °C) und E (1050 °C) wurden mit folgendem Temperaturprogramm in jeweils zwei Durchgängen gemessen: Aufheizen bis 560 °C und Abkühlen bis Raumtemperatur mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 °C/min . Als Spülgas (50 ml/min) diente Stickstoff (Fa. Air Liquide, Reinheit: $\geq 99,8\text{ Vol.-%}$). Nach Beendigung der DSC-Messungen wurden die Rückstände in Glaskapillaren (Probe A, A1 und B in einem Handschuhkasten) gefüllt und pulverdiffraktometrisch untersucht.

Vom Präzipitat wurden außerdem temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme im Bereich von 100 °C bis 750 °C aufgenommen, um mögliche Vorgänge während der DSC mit Beobachtungen, die sich diffraktometrisch detektieren lassen, vergleichen zu können. Hierfür wurde Probe A in einem Handschuhkasten in eine Quarzglaskapillare (Fa. Hilgenberg) gefüllt und die Öffnung mit handelsüblicher Knete abgedichtet. Die Messungen erfolgten in einem graphitrohrbe-

heizten Ofen als Aufbauteil des STADI-P Diffraktometers (Fa. STOE & Cie).

Im Thermogramm von Probe A (Präzipitat) (Abb. 3.26) erscheint ein relativ breiter exothermer Peak mit einem Maximum zwischen 518 - 520 °C. In den bereits vor der DSC thermisch behandelten Proben A1 (300 °C) und B (450 °C) findet dieser exotherme Vorgang ebenfalls, jedoch bei einer etwas niedrigeren Temperatur von 512 - 514 °C statt (Abb. 3.26). Der Beginn des thermischen Effektes, der Onset (engl.), liegt bei allen drei Proben zwischen 470 °C und 490 °C. Dagegen tritt ein vergleichsweise breiter und kleiner exothermer Peak mit einem Maximum bei ca. 460 °C in Probe E (1050 °C) auf (Abb. 3.26). In den Proben A, A1 und B treten kleinere Effekte bei Temperaturen kleiner als 450 °C auf. Diese sind nur als asymmetrische Modulationen der Basislinie zu erkennen, deren Deutlichkeit von Probe A über A1 zu B abnimmt. In Probe E findet, anhand des Peaks bei ca. 130 °C (Maximum) ersichtlich, noch ein endothermer Vorgang statt. Die Beugungsdiagramme von den Rückständen sind in Abb. 3.27 gezeigt. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen der Proben vor der DSC (s. Abb. 3.2) ist erkennbar, daß die Proben A, A1 und B zum überwiegenden Teil amorph sind. Es wurden zudem Beugungsdiagramme von Rückständen der Probe A1 aufgenommen, die anstatt der oben angegebenen 550 °C nur bis 500 °C im Differenzkalorimeter erhitzt wurden. Diese DSC-Messungen schlossen das breite exotherme Prozeßmaximum bei ca. 370 °C noch mit ein. Es wurde kein signifikanter Unterschied im Diffraktogramm vor und nach der DSC detektiert. Die Reflexe im Diffraktogramm vom Rückstand von Probe E können wie bereits vor der DSC, anhand des Vergleichs mit der Literatur [101], α -FeB zugewiesen werden.

Die exothermen Peaks in den DSC-Kurven vom Präzipitat (A) und von A1, B und E werden Kristallisationsvorgängen zugeordnet. Bei A, A1 und B führt die Kristallisation jedoch nicht zu für die Röntgenbeugung notwendigen, ausreichend großen, kohärent streuenden Gitterbezirke und den daraus resultierenden scharfen Reflexen. Die Proben sind nach der DSC noch nanokristallin. Diese Schlußfolgerung wird durch die XRD-Ergebnisse von den Rückständen bestätigt. Sie wird auch durch die temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme vom Präzipitat untermauert. Die Diffraktogramme in Abb. 3.28 wurden schrittweise während des Erhitzens von Probe A gemessen. Es findet eine Kristallisation statt, die in sehr stark verbreiterten Reflexen mündet. Die Heizröntgenogramme stimmen bei den entsprechenden Temperaturen mit den Diffraktogrammen von den Proben aus den thermischen Behandlungsserien (A1, A4, C1 und D) überein. Im Umkehrschluß heißt das, Reaktionen zu kristallinen Produkten haben nicht stattgefunden. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den XAFS-Resultaten. Die auf atomarer Ebene bei einer Temperatur des Präzipitats von ca. 450 °C, mittels XAFS nachgewiesene, einsetzende und mit weiter steigenden Temperatur zunehmende Ordnung der Atome im Produkt konnte somit auch kalorimetrisch festgestellt werden. Bei der Präparation und Messung wurde auf einen weitestgehenden Luftausschluß geachtet, jedoch konnte der Proben transfer nur an Luft erfolgen. Besonders beim hochempfindlichen Primärprodukt wäre eine Beeinflussung der Wärmeströme durch Sauerstoff möglich.

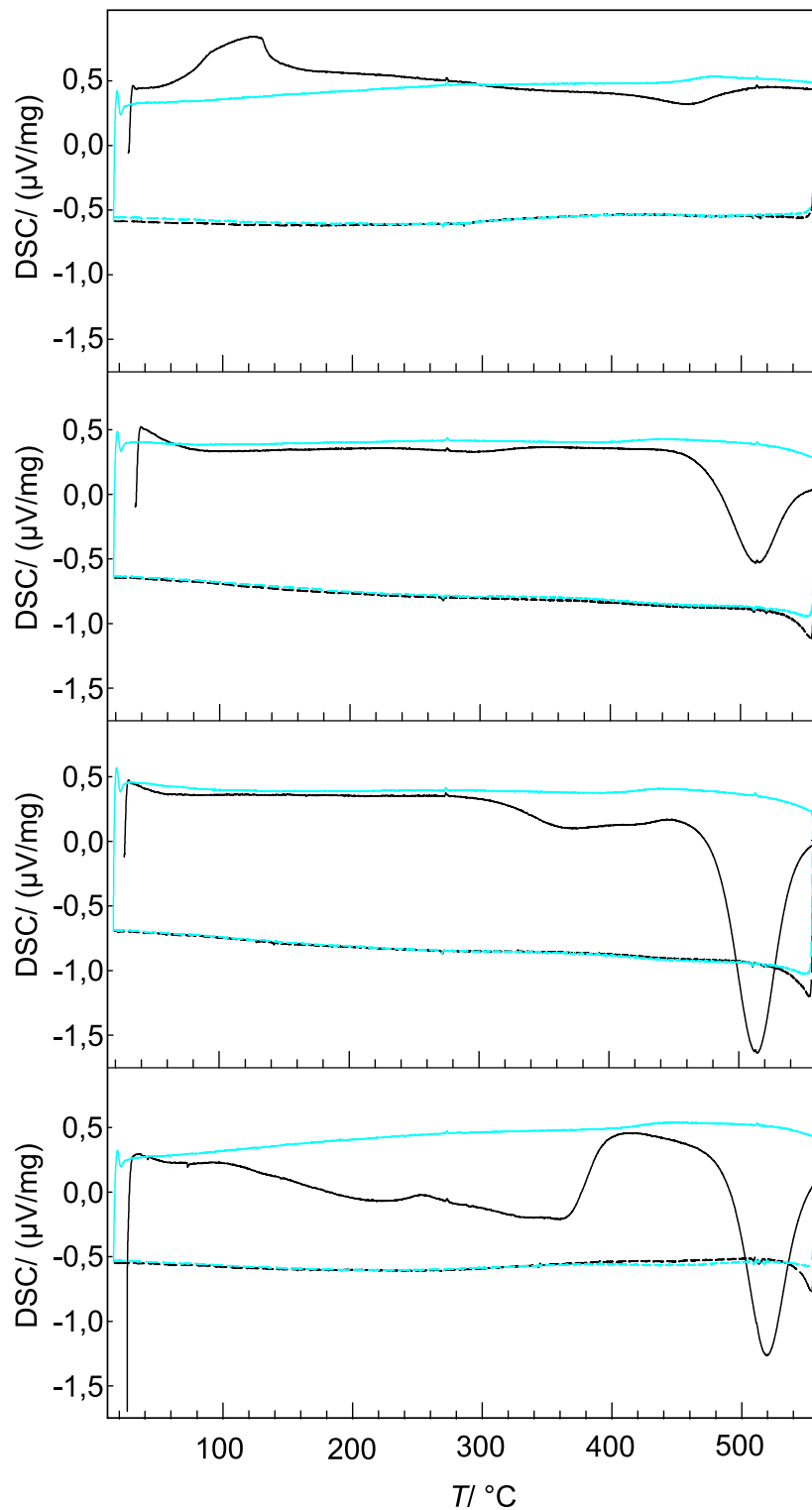


Abbildung 3.26: Von unten nach oben: Thermogramme von den Proben A, A1, B und E; erster Zyklus entspricht den schwarzen, zweiter Zyklus den hellblauen Kurven; Aufheizen ist als durchgehende und Abkühlen als gestrichelte Linie dargestellt

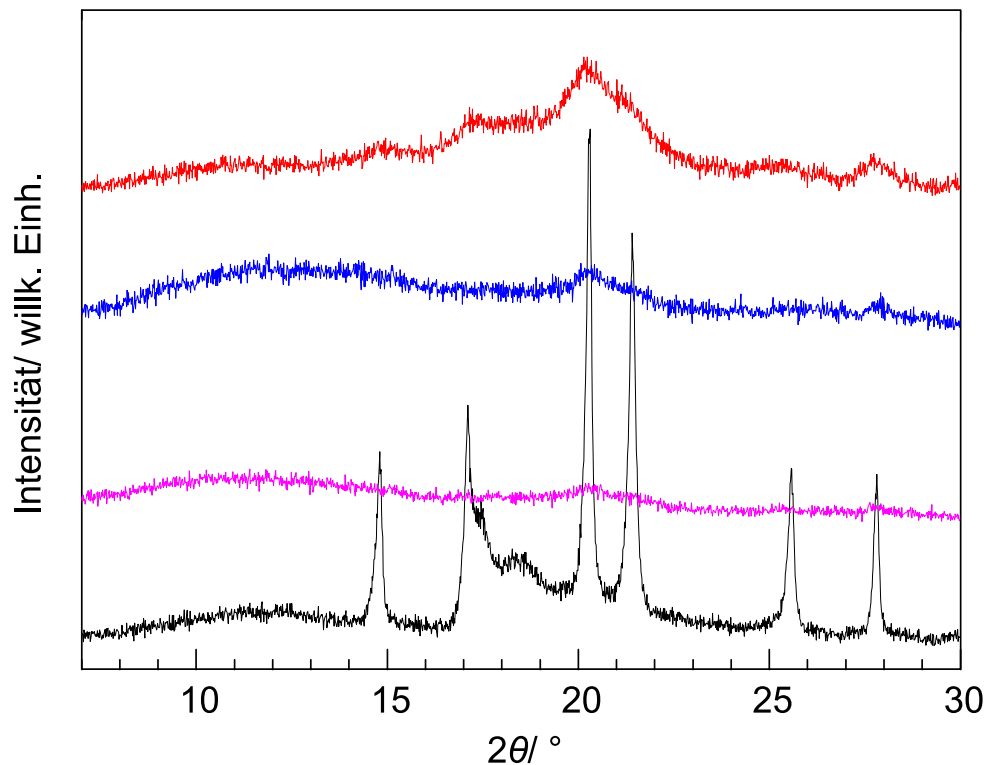


Abbildung 3.27: Mit Mo K α -Strahlung nach der DSC gemessene Diffraktogramme von den Proben A (Präzipitat) (rot), A1 (300 °C) (blau), B (450 °C) (magenta) und E (1050 °C) (schwarz), die zur besseren Übersicht leicht versetzt sind

Der relativ kleine exotherme Peak in Probe E ist in der Literatur [118] für FeB zwischen 470 - 500 °C dokumentiert worden. Okumura et al. [118] führten DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20 °/min unter Argon durch. Dort wurde FeB, welches in einer Kugelmühle aus den Elementen über einen Zeitraum von 1000 h hergestellt wurde, röntgenographisch vor der DSC identifiziert. Es wurde von den Autoren zwar nicht spezifiziert, ob es sich um die α - oder die β -Form handelt, jedoch stimmt das in dieser Arbeit gezeigte Pulverdiffraktogramm qualitativ mit dem vom α -FeB überein. Okumura et al. wiesen außerdem auch in ihrem Referenzmaterial, FeB, welches sie zuvor 1000 h in einer Kugelmühle zerkleinert hatten, einen kleinen exothermen Effekt im Thermogramm bei ≈ 490 °C nach.

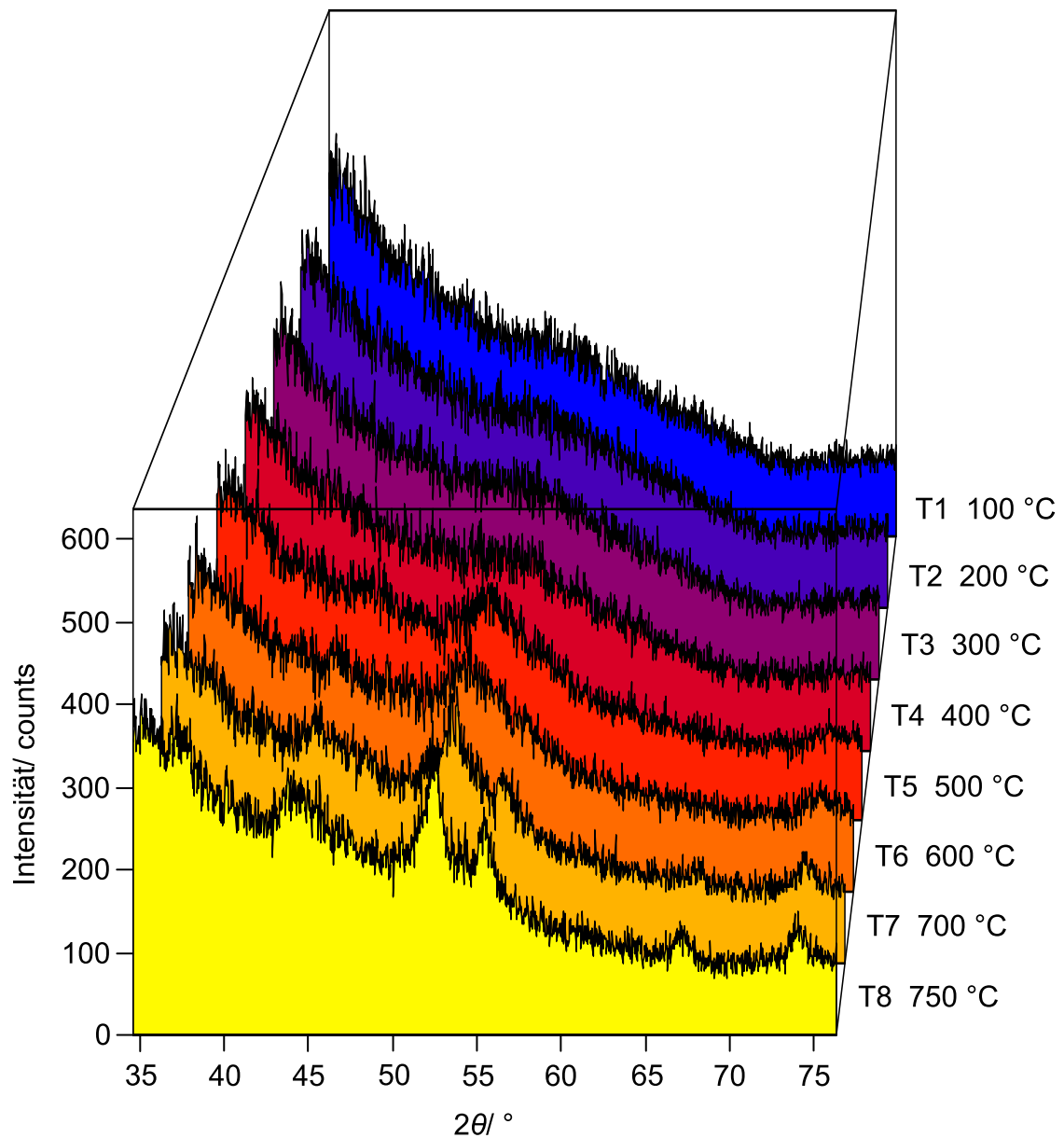


Abbildung 3.28: Mit Co $K\alpha$ -Strahlung gemessene, temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme, die zur besseren Übersicht leicht versetzt sind

3.2.4.8 Dynamische Differenzkalorimetrie unter hohem Wasserstoffdruck

Die *in situ*-Messungen unter hohem Wasserstoffdruck wurden mit einem dynamischen Differenzkalorimeter Q1000 (Fa. TA Instruments, Gerätestandort: Universität des Saarlandes), ausgerüstet mit einer Gasdruckkammer, durchgeführt. Die Proben A1 (300 °C) und B (450 °C) wurden in einem Handschuhkasten in je ein Alupfännchen zu jeweils ca. 10 mg eingewogen. Das Einsetzen der Probe erfolgte zügig im H₂-Gegenstrom. Beide Proben wurden zweimalig dem Temperaturprogramm unterworfen. Dieses bestand aus Aufheizen bis 427 °C und Abkühlen bis Raumtemperatur mit einer Heizrate von jeweils 10 °C/ min und einer zwischengeschalteten fünfminütigen isothermen Rampe. Für die Messungen wurde ein Wasserstoffdruck von ≈ 40 bar eingestellt.

Mit den DSC-Messungen wurde die Reaktivität der beiden Proben hinsichtlich einer möglichen Bildung von Eisenhydriden, Eisenboranaten bzw. Eisenhydridokomplexen unter hohem Wasserstoffdruck versucht. Die DSC-Thermogramme sind in Abb. 3.29 aufgetragen. Es ist kein scharfer Peak vorhanden. Stattdessen tritt bei der Probe A1 (300 °C) ein sehr breiter exothermer Peak mit einem Maximum bei ca. 325 °C auf. Dieser fehlt bei der 450 °C-Probe. Dies ist im Einklang mit der mit den vorhergehenden Charakterisierungsmethoden festgestellten geringeren Reaktivität der Probe B (450 °C) gegenüber der Probe A1 (300 °C). Ein sehr schwacher exothermer Vorgang läuft zudem mit einem Peakmaximum bei ca. 100 °C ab. Dieser ist bei Probe B noch geringer ausgeprägt. Die Abkühlungskurven sowie die der zweiten Zyklen verlaufen dagegen glatt. Die exothermen Vorgänge sind demnach bei 40 bar Wasserstoffdruck irreversibel.

Es wurden Diffraktogramme (Co K α_1 -Strahlung) von den Proben nach den DSC-Messungen aufgenommen. Die Präparation hierfür erfolgte unter Schutzgas. In der Abb. 3.30 sind die nach der Kalorimetrie gemessenen Diffraktogramme gezeigt. Beide Proben sind weniger amorph als vor der Kalorimetrie. Die Probe A1 (300 °C) besteht aus einem Phasengemisch. Jedoch ist eine eindeutige Phasenzuordnung der Reflexe probebedingt aufgrund der Reflexverbreiterung und dem besonders bei kleineren 2θ -Winkeln sehr hohen Untergrund erschwert. Zusätzlich wird die Identifizierung durch die Reflexüberlagerung mehrerer Referenzsubstanzen behindert. Relative Übereinstimmung zeigen die Reflexe von β -FeB (PDF 01-076-4447 [7]), von α -Fe (PDF 00-006-0696 [99]) und von LiH (PDF 01-078-0837 [119]). Nicht vollständig auszuschließen ist das Vorhandensein der folgenden Verbindungen: Fe₂C, Fe₇C₃ und Fe₃C. Im Vergleich zur Probe A1 (300 °C) zeigt die Probe B (450 °C) die gleichen Reflexe auf, jedoch nicht so stark ausgeprägt. Eine Hydrierung anhand der Pulverbeugung konnte nicht nachgewiesen werden. Die exothermen DSC-Peaks werden Kristallisationsvorgängen zugeordnet. Es wäre jedoch vorstellbar, daß sich eine hydrierte Eisenspezies während der Messung gebildet hatte, diese jedoch nur unter hohem Druck stabil ist. Somit wäre eine *in situ* Beugungsmessung für den Nachweis nötig. Zum Beispiel wurde auf diese Weise bereits die Hydrierung von MgPd₃ nachgewiesen. [120]

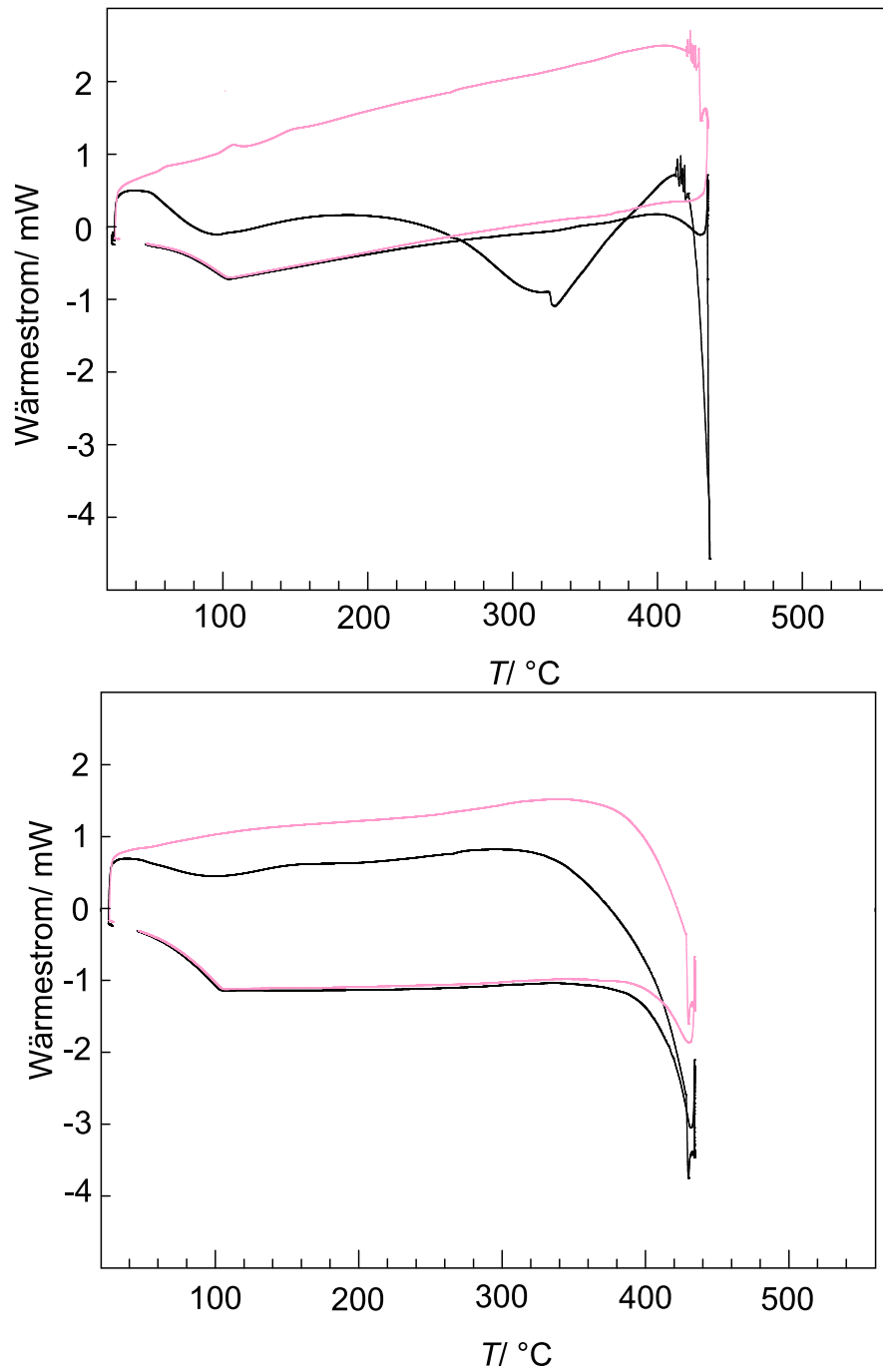


Abbildung 3.29: *In situ* DSC-Thermogramme von den Proben A1 (300 °C) (oben) und B (450 °C) (unten); erster Zyklus (schwarz) und zweiter Zyklus (magenta) starten bei ca. 20 °C

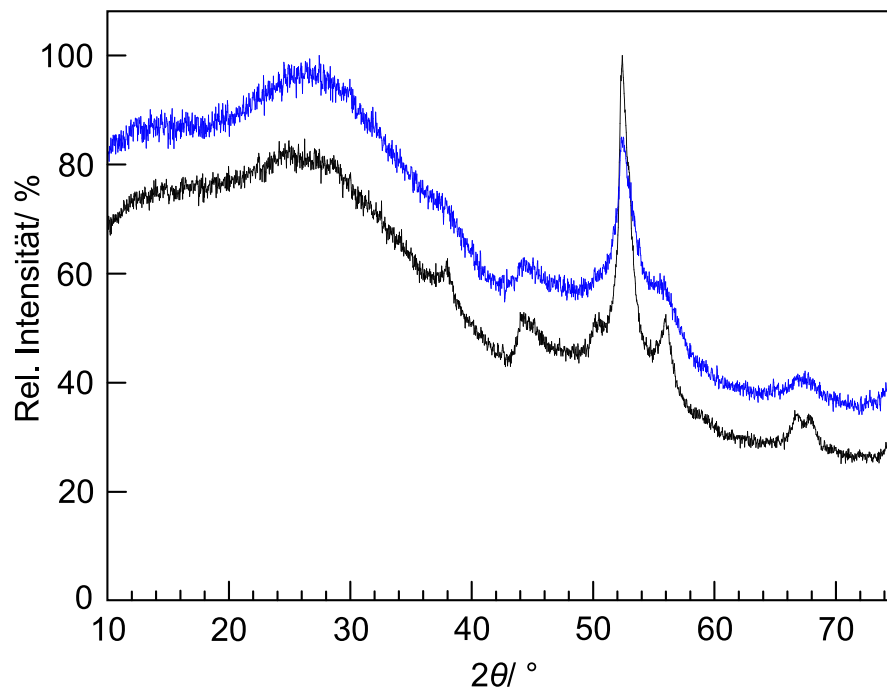


Abbildung 3.30: Diffraktogramme von den Proben A1 (schwarz) und B (blau) nach der DSC

3.2.4.9 SQUID-Magnetometrie

Die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung ist von einer Serie thermisch behandelter Proben (B (450 °C), C (550 °C), D (750 °C), E (1050 °C) und I (1500 °C)) mit einem SQUID-Magnetometer (Fa. Quantum Design, MPMS XL-5 und MPMS 5.5) untersucht worden. Die Vorbereitung der pulverförmigen Proben für die Messungen bestand aus dem Einwiegen eines Probenteils und anschließendem Einfüllen in eine Gelatine kapsel bzw. ein Suprasil®-Quarzglasrohr als Probenträger. Die Kapsel wurde in das Gerät zur Messung eingesetzt. Die Heizmessungen (500 K) wurden in Helium als Schutzgas gemessen. Der Luftkontakt bei der Probenvorbereitung für das SQUID konnte nur minimiert, jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Aufgrund der ferromagnetischen Referenzboride, FeB und Fe₂B, wurde ein magnetisches und bedingt durch die nanoskalige Größe der Teilchen zudem ein superparamagnetisches Verhalten der Proben erwartet. In Abb. 3.31 sind die Magnetisierung M gegen die externe Magnetfeldstärke H sowohl von Probe B (450 °C) als auch von Probe E (1050 °C), aufgetragen. Es wurden mehrere Chargen bei jeweils 5 K, 300 K und 500 K gemessen.

Die Probe B ist bei einer Meßtemperatur von 5 K ferromagnetisch, wie anhand der Hystereseschleifen (s. (a) in Abb. 3.31) sichtbar ist. Die Koerzitivfeldstärke beträgt 100 - 350 Oe. Die Remanenzmagnetisierung beträgt 10 bis 17 emu/ g. Bei einem externen Feld von 50 kOe (nicht in der Abbildung gezeigt) liegt der Wert der Sättigungsmagnetisierung M_S zwischen 69 emu/ g und 80 emu/ g. Im Gegensatz dazu verhält sich Probe B (450 °C) bei 300 K (s. (b) in Abb. 3.31) su-

perparamagnetisch. Die Werte für Koerzitivkraft, Remanenzmagnetisierung und nahezu gesättigte Magnetisierung (bei 50 kOe) sind gesunken und betragen 1 - 20 Oe, 0 - 2 emu/ g und 52 - 64 emu/ g. Bei höherer Temperatur, 500 K, hat die Magnetisierung bei 50 kOe auf 44 - 46 emu/ g weiter abgenommen.

Die Probe E (1050 °C) verhält sich sowohl bei einer Temperatur von 5 K als auch bei 300 K (s. 3.31, (c) und (d)) ferromagnetisch. Diese Beobachtung stimmt mit der von Barinov et al. [121] überein, wobei dort α -FeB über einen anderen Weg hergestellt und bei 290 K gemessen wurde. Die Hysterese zeigt bei 5 K einen von der klassischen Form abweichenden Verlauf, mit einer Verengung der Schleife bei kleinen Feldstärken. Hierzu wurde vermutet, daß die Position der Probe während der Messung im SQUID nicht konstant gehalten werden konnte. Zwei weitere Messungen, die einen „normalen“ Hystereseverlauf von Probe E zeigen, bestätigten diese Annahme. Bei den Wiederholungsmessungen wurde zudem eine kleinere Schrittweite von H gewählt.

Bei einer Temperatur von 5 K zeigt sich bei den Proben B, C und D Ferromagnetismus, wie in Abb. 3.32 (b) dargestellt, jeweils in Form einer Hystereseschleife. Die Hysterese wird mit zunehmender Temperatur (450 °C, 550 °C und 750 °C) der Partikel tendenziell breiter, d. h. die Koerzitivkraft nimmt zu. Die Restmagnetisierung bei einem Feld von 0 Oe nimmt ebenfalls zu. Zum Vergleich ist die $M(H)$ -Kurve von β -FeB, woraus die Probe I besteht (s. Abb. 3.7 und Tab. 3.3), aufgetragen. Die Probe I ist schwach ferromagnetisch. Im Gegensatz zu den 5-K-Messungen verhalten sich bei 300 K die Proben B (450 °C) und C (550 °C) superparamagnetisch und Probe D (750 °C) schwach ferromagnetisch, sehr ähnlich der Probe I (1500 °C). In der Literatur wird β -FeB ebenfalls als schwacher Ferromagnet beschrieben. [121]

Es wurden ZFC/FC-Messungen bei einem Magnetfeld von 1 kOe mit den Proben B (450 °C), C (550 °C), D (750 °C) und I (1500 °C) durchgeführt. Die resultierenden Diagramme sind in 3.33 abgebildet. Die Partikel in den Proben B, C, und D sind ausreichend klein, so daß die Ausrichtung der Momente bis zu einer bestimmten Temperatur T_B blockiert wird. Diese Temperatur wurde aus dem Maximum der jeweiligen ZFC-Kurve abgeschätzt. Der Peak bzw. der Bereich um die Blockierungstemperatur ist stark verbreitert. Dieser Effekt ist unter anderem auf die Abhängigkeit von T_B von der Partikelgröße zurückzuführen. Die Größenverteilung ist nicht ausreichend schmal. [30] Für Probe B liegt T_B bei 63 K, für C bei 94 K und für D bei 150 K. Die Blockierungstemperatur nimmt relativ von B über C nach D zu. Die hier durchgeführten Messungen fanden unterhalb der für beide Eisenmonoboridformen bereits mehrfach in der Literatur dokumentierten Curie-Temperaturen statt. Von α - und von β -FeB haben diese Temperaturen annähernd den gleichen Wert und betragen ca. 580 - 600 K. [101, 121, 122] Eine Ausnahme bildet die für α -FeB von Tsurin et al. [123] publizierte Curie-Temperatur von ca. 550 K bei einer nominalen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe von Fe : B von 40 : 60.

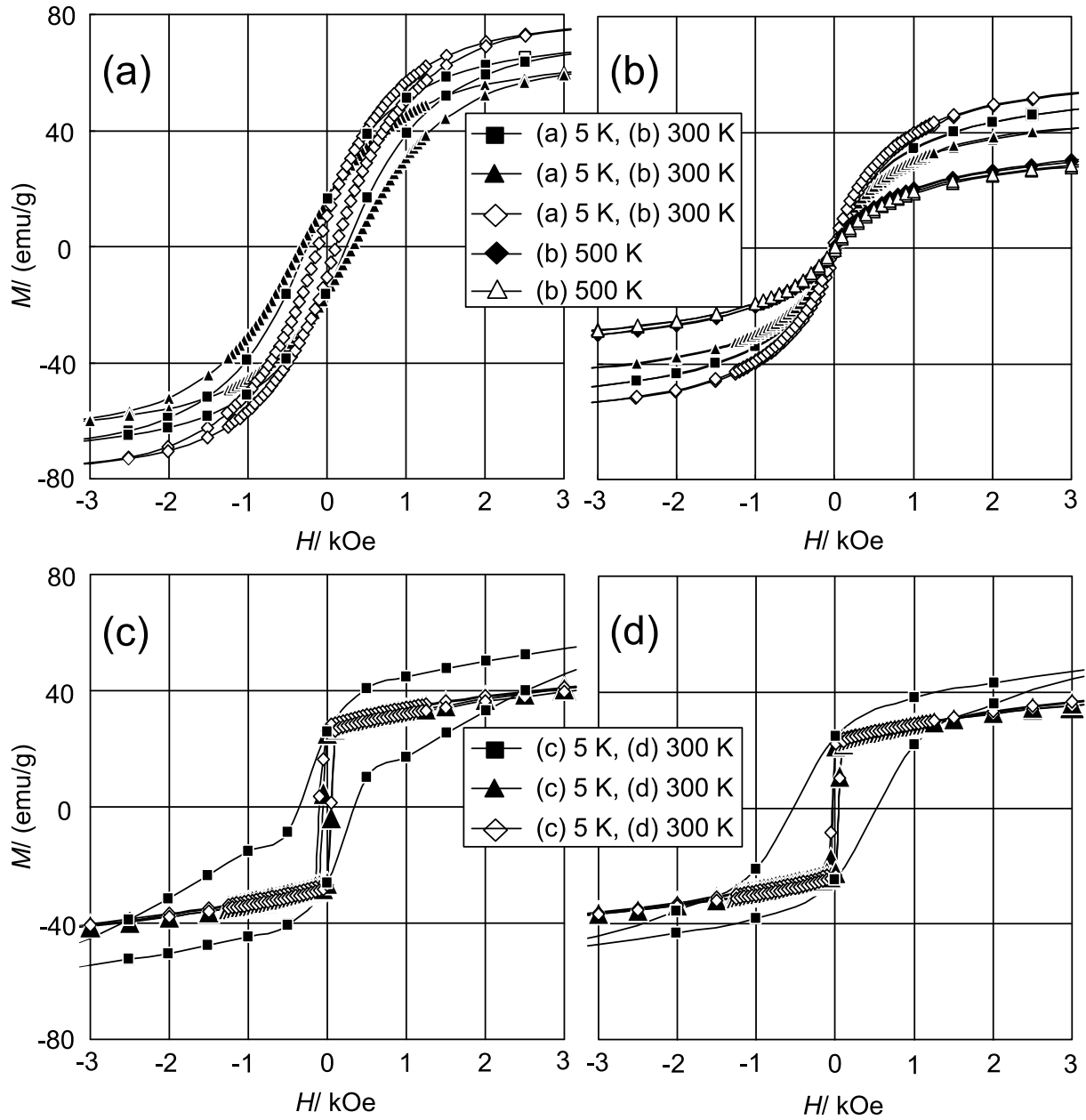


Abbildung 3.31: Magnetisierungskurven von jeweils drei Chargen der Probe B (450 °C): (a) gemessen bei 5 K, (b) gemessen bei 300 K und 500 K (zwei Chargen) und der Probe E (1050 °C): (c) gemessen bei 5 K, (d) gemessen bei 300 K

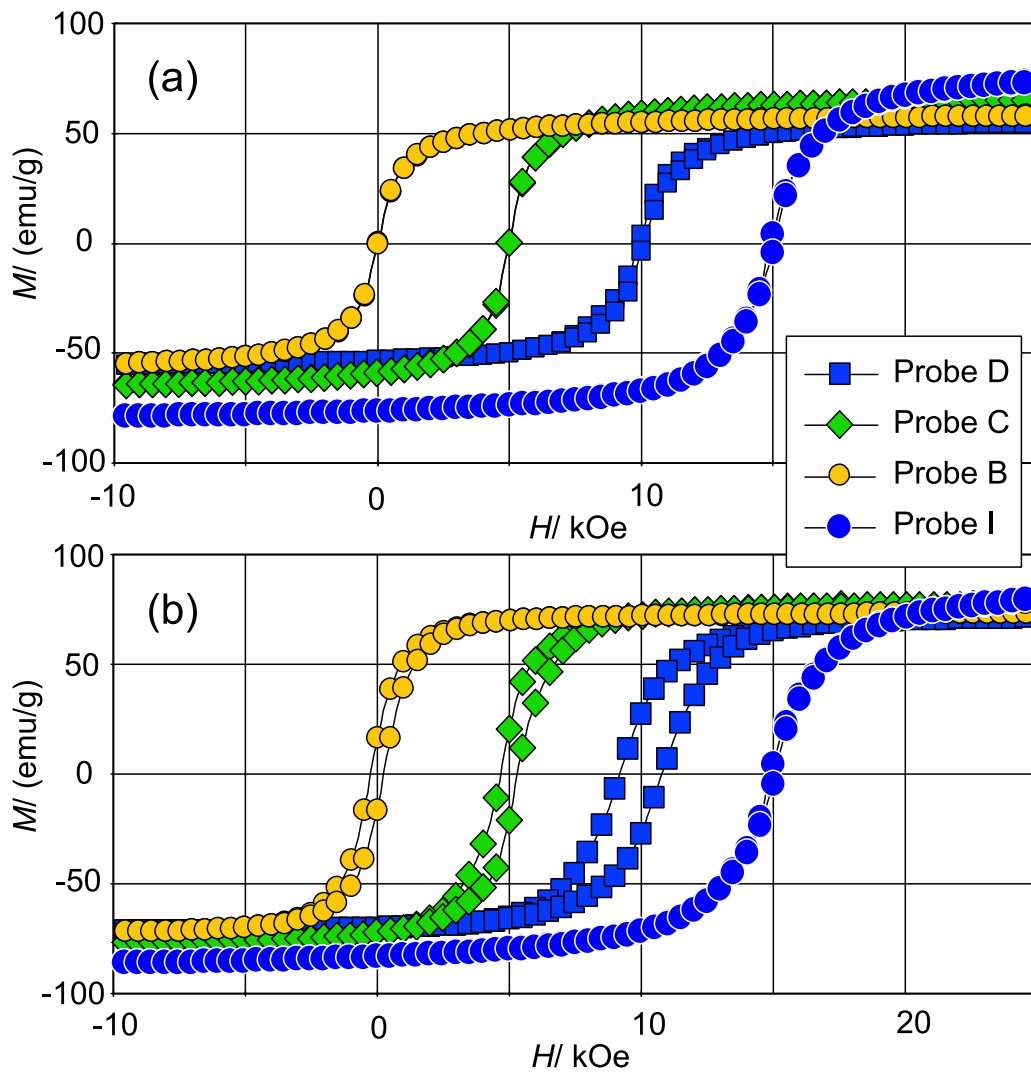


Abbildung 3.32: Vergleich der Magnetisierungskurven der Proben B, C, D und I, die bei (a) 300 K und (b) 5 K gemessen und zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt wurden

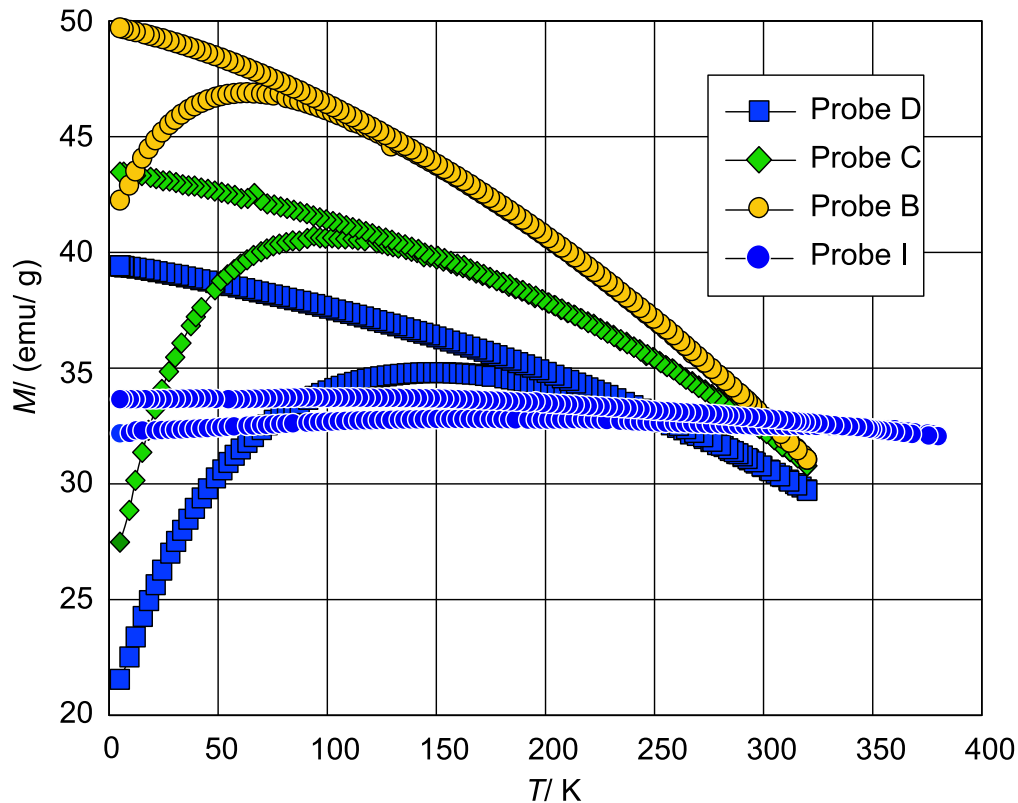


Abbildung 3.33: ZFC/FC-Kurven von den Proben B, C, D und I

3.2.4.10 Kristallstruktur von α -FeB

Soweit bekannt, wurde α -FeB im Gegensatz zur β -Form bisher nicht einkristallin synthetisiert. Die polykristalline Darstellung dagegen kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Eine der ältesten und zugleich konventionellen Methoden stammt von Fruchart [101] - die Synthese über eine Festkörperreaktion aus den pulverförmigen Elementen bei 750 °C. Weiterhin fand Fruchart heraus, daß, wenn die Temperatur weiter erhöht wird, sich eine Mischung aus beiden Formen zwischen 750 °C und 1200 °C und einphasiges β -FeB bei $T > 1200$ °C bildet. Kanaizuka [124] stellte zu einem späteren Zeitpunkt α -FeB ebenfalls aus den Elementen, jedoch durch zweimaliges Erhitzen dar (722 °C, 10 d und 30 d) und wandelten es in β -FeB durch thermische Behandlung (1155 °C, 5 d) um. Fruchart beschrieb die Transformation von α nach β als irreversibel aufgrund eines Zustandes geringerer Energie der β -Form. Jedoch widerlegten Barinov et al. [121] diese Aussage, indem sie β -FeB die nötige Energie zur Umwandlung in α -FeB in einer Kugelmühle mechanisch zuführten. Okumura et al. [118] führten die Festkörperreaktion zwischen Eisen und Bor (molares Verhältnis eins zu eins) nicht bei hoher Temperatur in einem Ofen, sondern bei Raumtemperatur in einer Kugelmühle (1000 h, 90 min⁻¹) durch. Eine Identifizierung des Produktes als α -Form von FeB erfolgte seitens Okumura et al. zwar nicht, jedoch stimmt das dort gezeigte Pulverdiffraktogramm mit dem von α -FeB relativ gut überein. Tsurin et al. [123] vermengten die Ausgangsstoffe im B/Fe-Verhältnis von 1,5 miteinander und durch Kugelmahlen wurde α -FeB gebildet. Die nach-

trägliche Behandlung des Produktes bei 802 °C (1075 K) führte zu weniger breiten Reflexen von α -FeB im Diffraktogramm im Vergleich zu vor dem Erhitzen. Ebenfalls von den Elementen als Ausgangsstoffe gingen Fetzner et al. [125] aus. In einer Zwei-Stufen-Synthese wurde zuerst ein amorpher Film $\text{Fe}_{44}\text{B}_{56}$ auf ein Aluminiumsubstrat aufgedampft und im zweiten Schritt dessen Oberfläche mit einem Laser aufgeschmolzen. Die Synthese von α -FeB mittels Borhydridreaktion wurde von Hu et al. [126] in einer Kugelmühle und von Glavée et al. [22] in einem organischen Lösungsmittel realisiert. Beide Autorengruppen ließen ein Eisenhalogenid mit einem molaren Überschuß an Alkalimetallborhydrid reagieren, gefolgt von einer thermischen Behandlung (800 °C bzw. 550 °C) der amorphen Reaktionsprodukte.

Zur Kristallstruktur von α -Monoborid wurden unterschiedliche Modelle basierend auf Ergebnissen von magnetischen Messungen, Mössbauer-Spektroskopie und Verfeinerungen von Pulverbeugungsdaten publiziert. Die früheste Beschreibung der Kristallstruktur lieferte Fruchart [101]. Als Modell wurde von ihm eine Defektvariante der β -FeB-Struktur (*B27*) postuliert. Dabei soll statistisch ein B-Atompaar gegen ein Fe-Atom ausgetauscht werden. Die Positionen der ausgetauschten Teilchen (Einheiten) befinden sich jeweils in benachbarten trigonalen Prismen. DeYoung und Barnes [127] argumentierten dagegen, daß dieses Modell zu kürzeren Fe-Fe Abständen als im elementarem Eisen und zum Bruch der B-B-Ketten führen würde, so daß erwartet werden könne, daß die Curie-Temperaturen (T_C) von α - und β -FeB unterschiedlich sein sollten. Neben den Curie-Temperaturen von α - und β -FeB stimmen jedoch weitere physikalische Eigenschaften wie die Sättigungsmagnetisierung (M_S) [122] überein. Die Ähnlichkeit von T_C und M_S wurde auf die nahezu gleichen Atomabstände (Fe-Fe, Fe-B und B-B) und gleichen Koordinationszahlen zurückgeführt. [124] Die Mössbauerspektren unterscheiden sich jedoch voneinander. [127] Viele Verbindungen kristallisieren im β -FeB- (*B27*), im CrB-Strukturtyp (*B33*) oder in einer Stapelvariante aus beiden Strukturen. [128, 129] Zum Beispiel ist β -FeB isostrukturell zu CoB, TiB und MnB. [128] Kanaizuka [124] bezog in seine Berechnung beide Strukturtypen mit ein und generierte ein Modell basierend auf einer zufälligen Stapelung beider Typen. Im Gegensatz dazu berechneten Barinov et al. [121] das Pulverdiffraktogramm von α -FeB mit dem orthorhombischen CrB-Strukturmodell. Aufgrund der Gegensätzlichkeit der genannten Modelle für die α -Form bedarf es weiterer Untersuchungen.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Simulation der Pulverdiffraktogramme mit dem Programm DISCUS Version 3.6.1. [130] Mit diesem Werkzeug lassen sich vielerlei Arten von Defektstrukturen simulieren. Es können z. B. Stapelfehler, Mikrodomänen und thermische Auslenkungen der Atome in einen Kristall eingebaut bzw. berücksichtigt werden. [130] Für die Simulationen wurde das Strukturmodell von β -FeB [7] aus folgenden Gründen gewählt. Erstens, dieses Modell konnte bereits an die lokale Struktur von thermisch un- und behandelten Präzipitaten mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie angepaßt werden (s. Kapitel 3.2.4.2.1). Zweitens, aufgrund der übereinstimmenden Reflexlagen sollten sich beide Boridformen geometrisch sehr ähnlich sein, d. h. sie

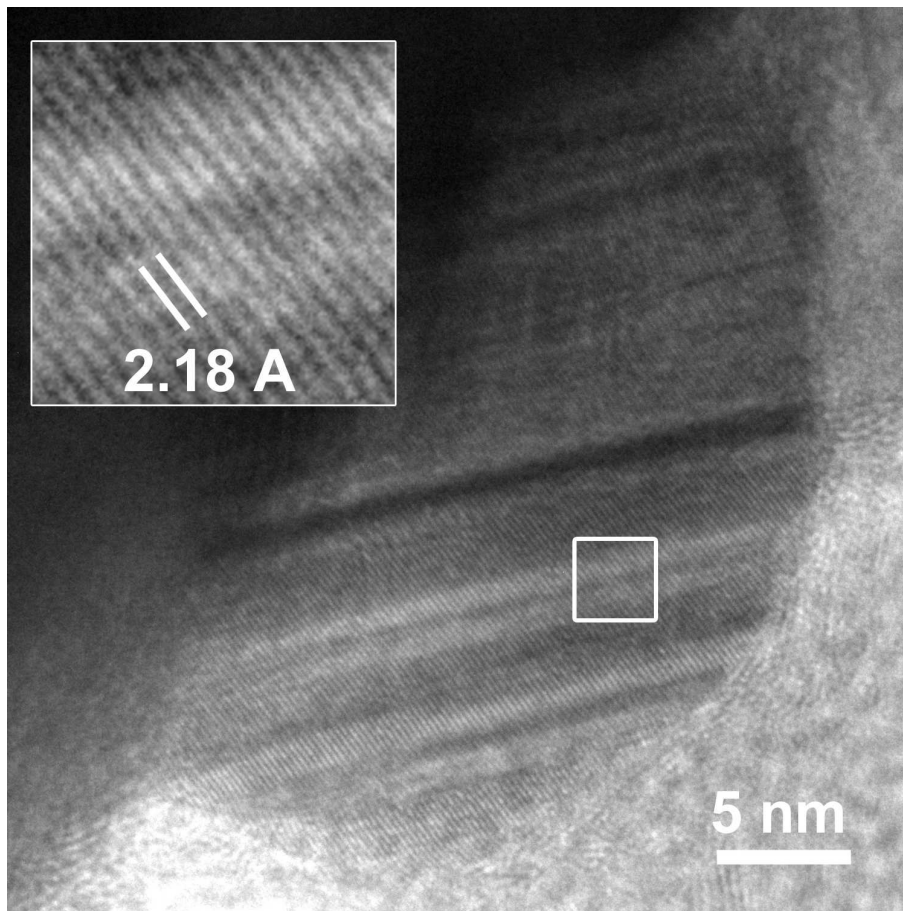


Abbildung 3.34: TEM-Aufnahme von Probe E mit Netzebenen, Kleines Bild: Vergrößerter Ausschnitt aus dem nanokristallinen Bereich mit beschriftetem Netzebenenabstand von 2,18 Å (Gerät: Tecnai F2 Sphera, Fa. FEI, Standort: University of California, Santa Barbara, USA)

sollten trigonale Prismen aus Fe-Atomen enthalten. Drittens, Fetzer et al. [125] konnten mittels Mössbauerspektroskopie die Existenz von kristallographisch unterschiedlichen Eisenatomlagen in α - und β -FeB ausschließen. Viertens, im Transmissionselektronenmikroskop ist eine Schar von Netzebenen in Probe E sichtbar (s. Abb. 3.34), deren Abstände mit 2,18 Å dem 111-Reflex von β -FeB entsprechen. Bei den Simulationen wurde in der Weise verfahren, daß die Größe der kohärent streuenden Gitterbezirke geändert wurde. Hierzu wurde die Anzahl der Elementarzellen eines Kristalls jeweils in x -, y - und z -Richtung bis zu einer qualitativen Übereinstimmung zwischen experimentellem und simuliertem Diffraktogramm variiert. Zunächst wurde das Beugungsdiagramm von synthetisiertem β -Monoborid simuliert. Es wurde mit jeweils 40 Elementarzellen in alle drei Raumrichtungen berechnet und ist in Abb. 3.35 zusammen mit dem gemessenen Beugungsdiagramm dargestellt.

Die Diffraktogramme von Proben aus der Reihe B ließen sich wie erwartet nicht mit einer gleichen und hohen Anzahl von Elementarzellen in xyz -Richtung im Gegensatz zum kristallinen β -

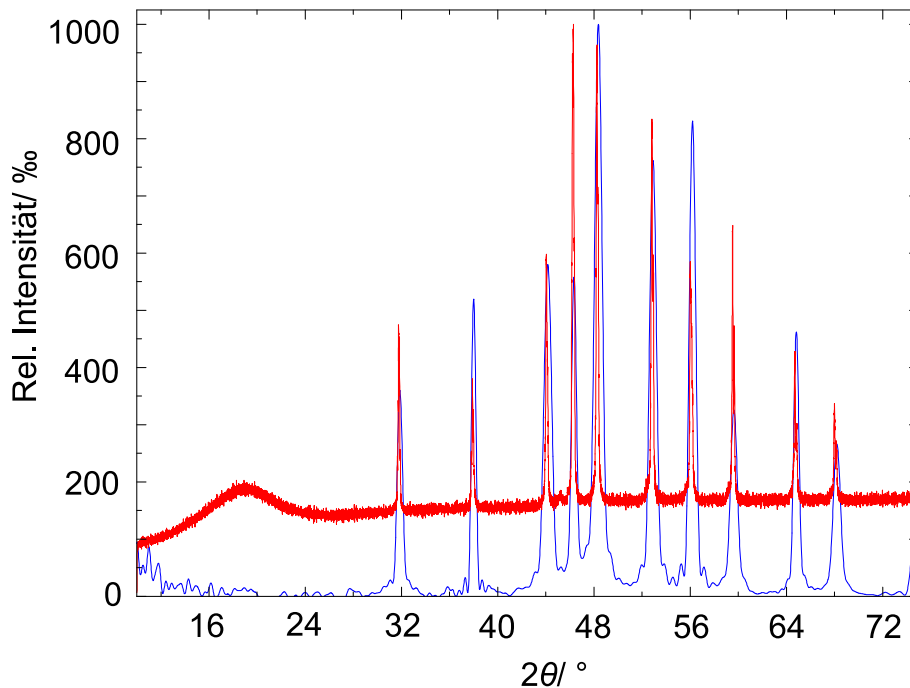


Abbildung 3.35: Mit $\text{Co } K\alpha_1/K\alpha_2$ -Strahlung gemessenes Diffraktogramm (rot) unterlegt mit dem aus $40 \times 40 \times 40$ Elementarzellen berechneten Diffraktogramm (blau) von $\beta\text{-FeB}$

FeB simulieren. Die Gesamtanzahl wurde daraufhin sehr verringert, um die im Transmissionselektronenmikroskop nachgewiesene Nanokristallinität, d. h. die geringe Größe der Gitterbezirke und den daraus bedingten Reflexverbreiterungen, berücksichtigen zu können. Die entsprechenden simulierten Diffraktogramme sind in der Abb. 3.36 (beide unteren blauen Kurven) zu sehen. Wie zu erkennen ist, reicht eine Verkleinerung der Domänen für eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Beugungsmuster (grüne Kurve) nicht aus. Das mit $12 \times 12 \times 12$ Zellen berechnete Diffraktogramm weist im Ansatz bereits alle Reflexe vom $\beta\text{-FeB}$ auf. Das mit $3 \times 3 \times 3$ Elementarzellen simulierte Diffraktogramm zeigt zwar sehr breite und dadurch überlappende Reflexe, jedoch stimmen die Anzahl und die Lagen im Vergleich zu den mit zwei bis fünf markierten Erhebungen der grünen Kurve nicht gut überein. Erst eine im Verhältnis zur x - und z -Richtung größere Anzahl an Elementarzellen in y -Richtung führte zu einer qualitativen Übereinstimmung des berechneten Diffraktogramms mit dem von Probe B. Das simulierte Diffraktogramm ist in Abb. 3.36 als zweite Kurve von oben zu sehen. Die in dieser Abbildung mit eins bis fünf gekennzeichneten Erhebungen der grünen Meßkurve zeigen sich ebenso in der Simulation, welche mit $3 \times 12 \times 3$ Elementarzellen berechnet wurde. Das Wachstum der Domänen scheint entlang der kristallographischen b -Achse bevorzugt worden zu sein. Dies ist nun gerade die Richtung, in die die Bor-Bor zick-zack-Ketten verlaufen. Eine Schema der β -Struktur findet sich in Abb. 3.38. Die zwei bei Beugungswinkeln von ca. 22° und 28° auftretenden Erhebungen der simulierten Kurve sind im Experiment nicht zu erkennen, weil sie vermutlich durch den großen „Berg“, dessen Maximum bei ca. 28° liegt, überlagert sind. Es wird daher angenommen, daß es sich bei diesem Berg um einen amorphen An-

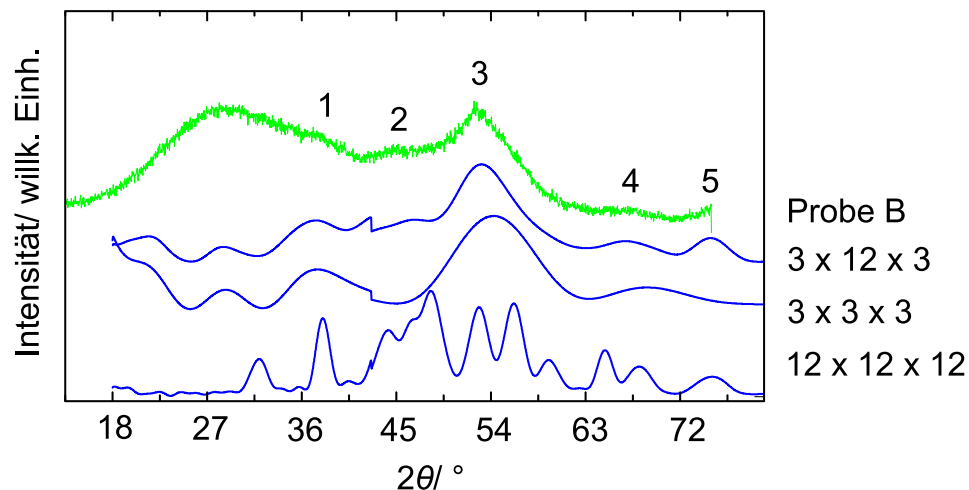


Abbildung 3.36: Von oben nach unten: Experimentelles Diffraktogramm (Co $K\alpha_1$ -Strahlung) von Probe B (grün), unterlegt mit den aus 3 x 12 x 3, 3 x 3 x 3 und 12 x 12 x 12 Elementarzellen berechneten Diffraktogrammen (blau)

teil handelt, der jedoch nicht der β -Phase zugeordnet werden kann. Angemerkt sei, daß die Kante im blauen Diffraktogramm zwischen Beugungswinkeln von 40 ° und 45 ° ein kleines Artefakt aus der Rechnung ist, welches sich je nach gewähltem Winkelbereich im Anzeigemodus verschiebt. Die hier angeführten Vielfachen einer Elementarzelle sollen nicht als absolute Werte verstanden werden. Vielmehr scheinen die gezeigten Simulationen ein Hinweis auf eine Bevorzugung der Ausdehnung einer durchschnittlichen Kristalldomäne mit β -Struktur entlang der b -Achse in leicht thermisch behandelten Präzipitaten (Versuchsreihe B) zu sein.

Es wurde vermutet, daß sich die Struktur von Proben der Versuchsreihe E ebenfalls aus dem kristallinen Motiv von β -FeB aufbauen läßt. Im experimentellen Diffraktogramm von Probe E treten sehr schmale, intensive, aber auch stark verbreiterte und asymmetrische Reflexe auf. Die Berechnungen ergaben, daß, wenn die Domänenkanten nicht gleich, sondern unterschiedlich lang sind, es zu einer sehr viel besseren Übereinstimmung mit den gemessenen Reflexen von Probe E kommt. Die graphische Darstellung hierzu ist in Abb. 3.37 zu sehen. Das obere Bild enthält eine Simulation basierend auf längere Domänenkanten in der a - und der b -Richtung gegenüber der c -Richtung. Beim mittleren Bild handelt es sich um eine Simulation, die mit längeren Domänenkanten entlang der b - und der c -Richtung im Vergleich zur a -Richtung ausgeführt wurde. Beide simulierten Diffraktogramme geben für sich jeweils nur einen Teil der Meßdaten wieder. Erst die Kombination aus beiden Diffraktogrammen würde zu einer größeren Übereinstimmung mit den Meßdaten führen. Daher wird vermutet, daß es beide Arten von Domänengrößen in Probe E gibt. Nicht nur die Ungleichmäßigkeit der Domänenausdehnung scheint eine Rolle zu spielen, sondern auch, um welche Raumrichtung es sich handelt, in die ein einzelner kristalliner Bereich nach einer thermischen Behandlung bei 1050 °C sehr wenig ausgeprägt ist. Dieser Punkt wird im unteren Bild von Abb.

3.37 verdeutlicht.

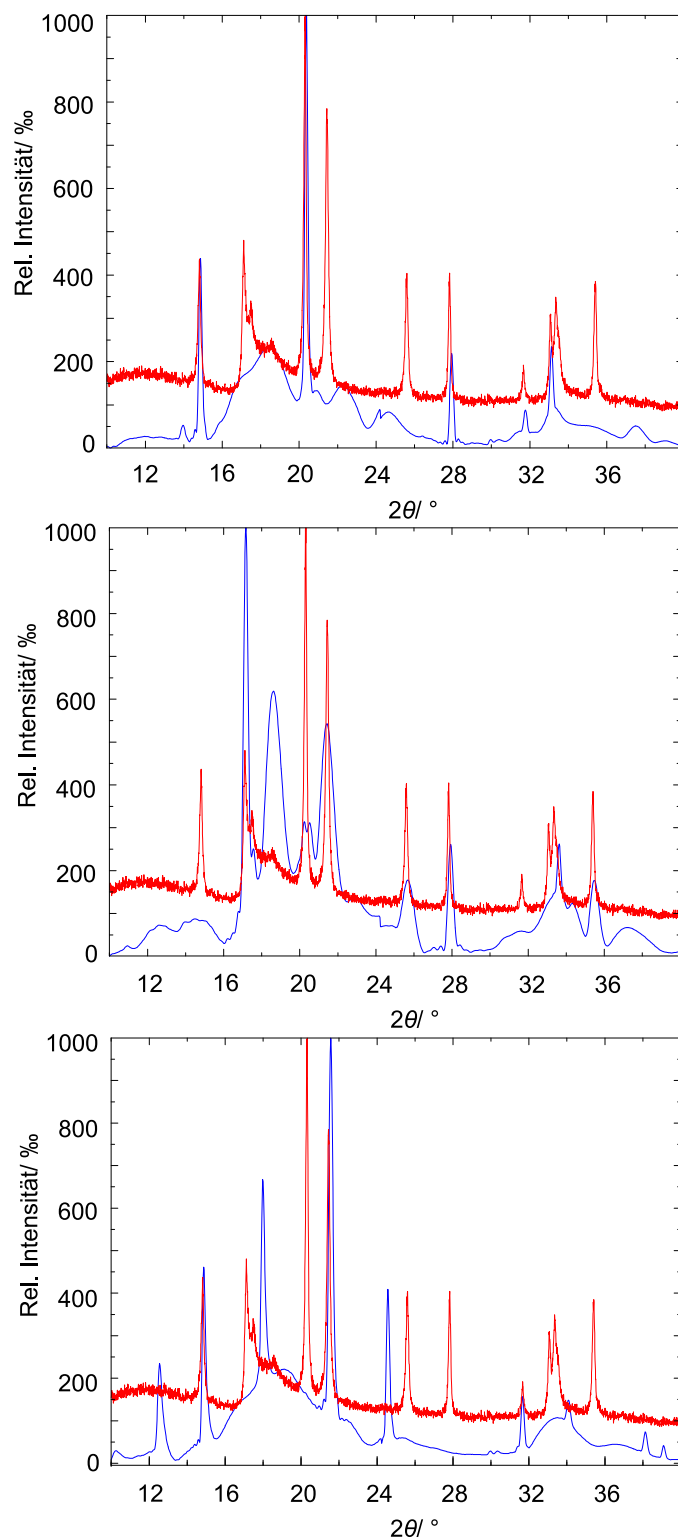


Abbildung 3.37: Experimentelle Diffraktogramme (Mo $K\alpha_1$ -Strahlung) von α -FeB (Probe E, rot), unterlegt mit den berechneten Diffraktogrammen (blau) aus: 40 x 60 x 3 (oben), 3 x 40 x 50 (Mitte) und 40 x 3 x 40 (unten) Elementarzellen

Die Simulation (blaue Kurve) mit wenigen Elementarzellen entlang der b -Achse und vielen Zellen entlang a und c führt zwar zu einer Übereinstimmung mit einigen Reflexen im experimentellen Diagramm (rote Kurve) von Probe E, generiert aber auch Reflexe die nicht in der α -Form vorkommen. Wie bereits bei den Simulationen von Probe B angemerkt wurde, tritt auch bei Probe E ein kleines rechnerisches Artefakt, knapp oberhalb des Beugungswinkels von 24° , auf.

Nach dem hier gezeigten Modellansatz zur Erklärung der unterschiedlichen Beugungsmuster von α - und β -Monoeisenborid wären die Domänen aufgrund ihrer nicht gleichmäßigen Ausdehnung in die drei kristallographischen Richtungen des β -Strukturmodells anisotrop. Das hätte zur Konsequenz, daß die Beugung von Röntgenstrahlen nicht mehr gleichmäßig stattfinden könnte, weil die Anzahl bestimmter Netzebenenscharen wie z. B. 211, 301, 201 hierfür zu gering wäre. Dies würde zu einer vom Referenzstrukturmodell β -FeB unterschiedlichen Fernordnung und Beugungsmuster führen.

3.3 Referenzmaterialien

3.3.1 Eisenboride

3.3.1.1 Kristallstrukturen

Die β -Form des Monoborids kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62). [7] Ein Boratom ist von sieben Eisenatomen koordiniert. Letztere bilden ein trigonales, einfach überdachtes Prisma. Die Boratome sind in Form von zick-zack-Ketten angeordnet, welche durch die Rechteckseiten der Prismen entlang der kristallographischen b -Achse führen (s. Abb. 3.38, 3.39). Tetragonales Fe_2B ($I4/mcm$, Nr. 140) dagegen enthält isolierte Boratome. [7] Dabei befindet sich jeweils ein B-Atom nahezu im Zentrum eines aus Eisenatomen bestehenden quadratischen Antiprismas (s. Abb. 3.40, 3.41).

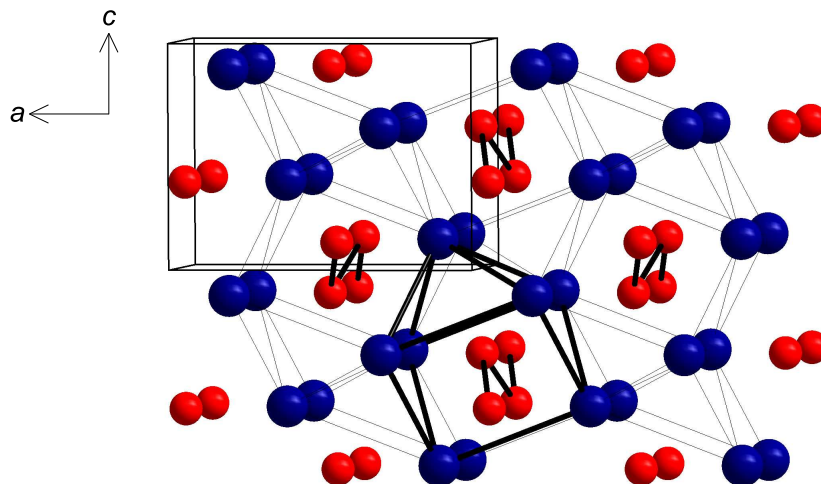


Abbildung 3.38: Strukturausschnitt vom β -FeB projiziert entlang der b -Achse

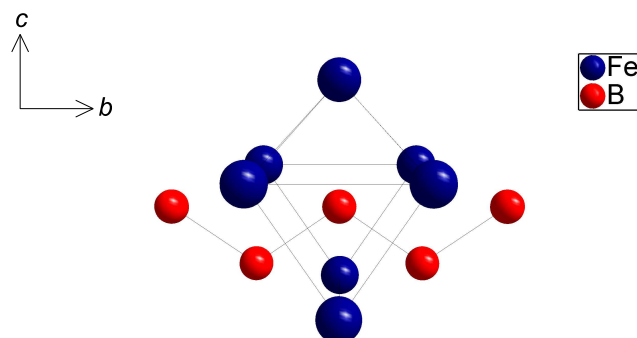


Abbildung 3.39: Trigonaies Prisma

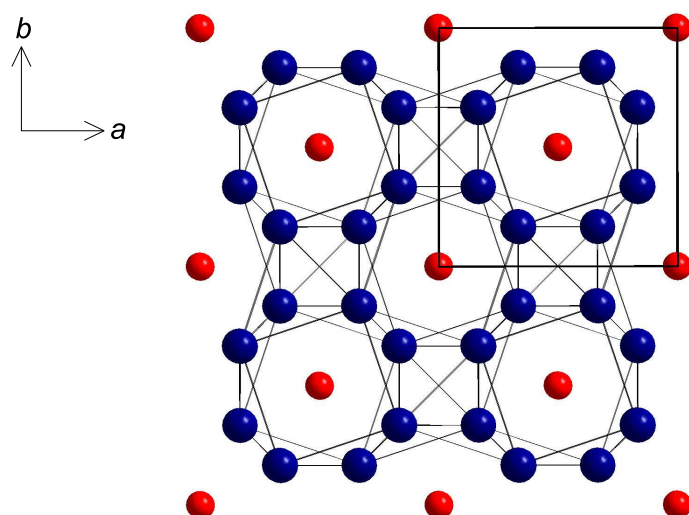


Abbildung 3.40: Strukturausschnitt vom Fe_2B projiziert entlang der c -Achse

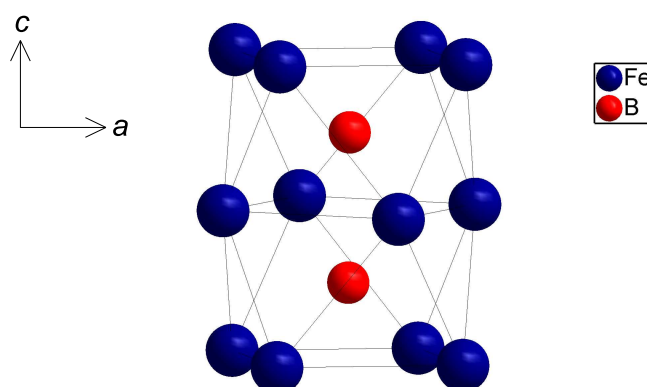


Abbildung 3.41: Quadratische Antiprismen im Fe_2B

3.3.1.2 Synthesen

Die Boride FeB und Fe_2B sind über Festkörperreaktionen bei sehr hohen Temperaturen z. B. aus den Elementen im elektrischen Lichtbogen [127, 131], im Hochfrequenzinduktionsofen [6, 132], und auch aus Hilfsmetallschmelzen [7] zugänglich. Die pulverförmigen Ausgangsstoffe Eisen (Fa. Alfa Aesar, 99,9+ %) und Bor (Fa. ChemPur, 99 %) wurden im Rahmen dieser Arbeit im jeweils stöchiometrischen Verhältnis ($m(\text{B}) = 100 \text{ mg}$ und $m(\text{Fe}) = 517 \text{ mg}$ bzw. 1033 mg) eingewogen, homogen in einem Rüttler vermischt und zu einer Tablette ($\varnothing 13 \text{ mm}$, 10 t , 15 min) gepreßt. Für die Synthese im Lichtbogenofen wurde die Tablette mehrmals aufgeschmolzen und zwischendurch um 180° gedreht, um eine gleichmäßige Behandlung zu gewährleisten. Die erhaltene Schmelzperle wurde in einem Stahlmörser grob und anschließend in einem Wolframcarbidmörser fein zerkleinert. Alternativ wurde die Tablette in einem Bornitridtiegel, welcher wiederum in einem Tiegel

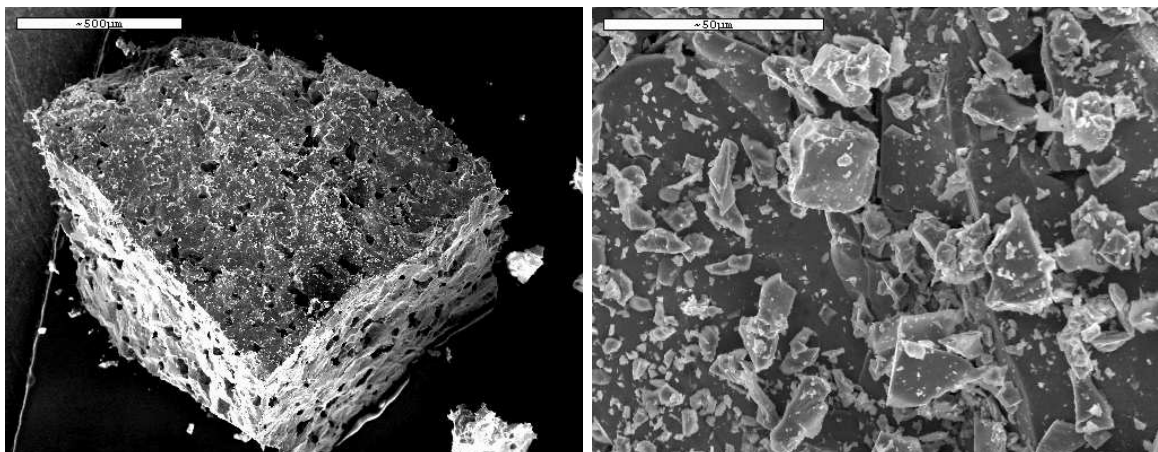


Abbildung 3.42: Links: Ein Bruchstück von Fe₂B nach Zerkleinerung mit dem Stahlmörser, Rechts: Pulverkörner von FeB nach dem Mörsern (rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen)

aus Glaskohlenstoff platziert wurde, im Hochfrequenzinduktionsofen erhitzt. Die Synthese von FeB erfolgte bei ca. 1900 °C (23 A) mit einer Heizrate von 60 A/ h für 30 min, 2 h oder 3 h. Fe₂B wurde bei ca. 1100 °C (9,5 A) mit einer Heizrate von 60 A/ h für 2 h erhitzt. Die Aufarbeitung des Produktes entsprach der beim Lichtbogenofen beschriebenen Vorgehensweise. In der Abb. 3.42 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Produkte gezeigt.

3.3.1.3 Charakterisierung

3.3.1.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme vom Mono- und vom Semieisenborid wurden mit Synchrotronstrahlung am Hasylab/DESY an der Beamline B2 in Debye-Scherrer-Geometrie aufgenommen. Sie sind in Abb. 3.43 (schwarz-gepunktete Kurven) gezeigt. Für beide Datensätze wurde eine Anpassung der berechneten an die beobachtete Kurve mit der Rietveld-Methode vorgenommen. Die Anpassung erfolgte mit dem Programm TOPAS 4.2 [37] und basierte auf den Strukturmodellen [7] von β -FeB (*Pnma*, $a = 5,4954(3) \text{ \AA}$, $b = 2,9408(2) \text{ \AA}$, $c = 4,0477(2) \text{ \AA}$) und von Fe₂B (*I4/mcm*, $a = 5,1204(3) \text{ \AA}$, $c = 4,2588(3) \text{ \AA}$). Die Anpassungen sind in Abb. 3.43 in Form der grünen Kurven wiedergegeben. Die graue Kurve stellt die Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm dar. Die blauen Markierungen geben die Reflexlagen wieder. Alle Reflexe konnten dem jeweiligen Eisenborid zugeordnet werden. Sowohl die Meß- als auch die verfeinerten Parameter sind in Tabelle 3.9 aufgeführt. Die Atompositionen, die Besetzungsfaktoren und die thermischen Auslenkungsparameter wurden festgehalten (s. Tabelle 3.4 und 3.10).

Die bekannten Strukturmodelle konnten bestätigt werden. FeB und Fe₂B sind phasenrein synthe-

tisiert worden. Folglich wurden die dargestellten Boride in ihrer Funktion als Referenzsubstanzen bezüglich der Kristallstruktur für die Untersuchung der in dieser Arbeit naßchemisch hergestellten Präzipitate im System Eisen-Bor als geeignet angesehen.

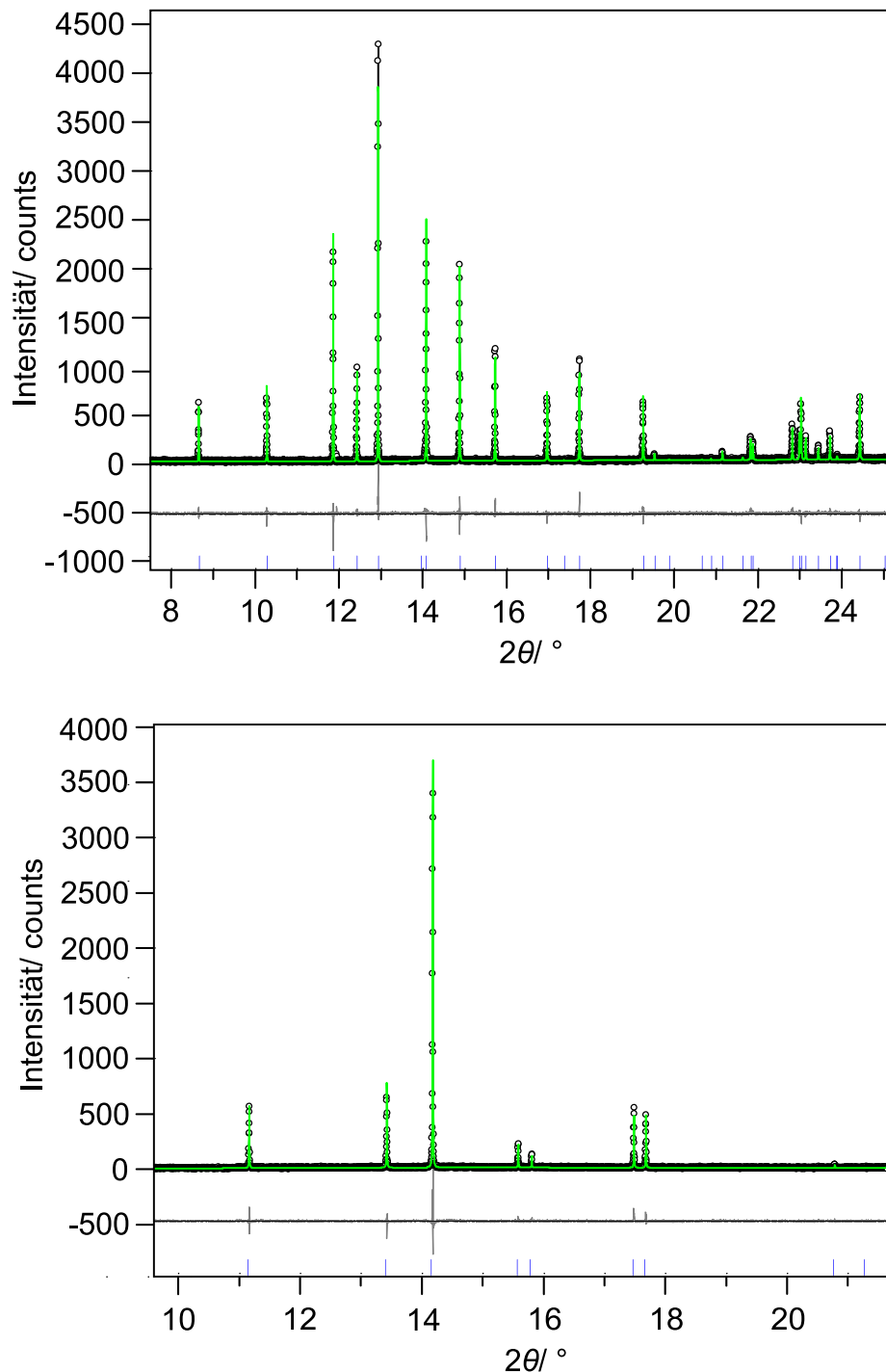


Abbildung 3.43: Pulverdiffraktogramme von FeB (oben) und Fe₂B (unten), schwarz: gemessen, grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen entsprechen den Reflexlagen von FeB bzw. Fe₂B

Tabelle 3.9: Meß- und Strukturparameter von FeB und von Fe₂B

Summenformel	FeB	Fe ₂ B
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	<i>I4/mcm</i> (Nr. 140)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,50257(5)$ $b = 2,94842(2)$ $c = 4,05899(3)$	$a = 5,0821(1)$ $c = 4,22827(8)$
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4	4
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	65,8527(9)	109,208(5)
Kristallographische Dichte/ g/cm ³	6,7235(1)	7,450(3)
Linearer Absorptionskoeffizient/ 1/cm	94,387(1)	113,665(5)
Skalierung	0,00001549(6)	0,000001(9)
Temperatur/ K	293(2)	293(2)
Verfeinerungsbereich/ °2θ	7,5-25,2	9,6-21,6
Wellenlänge/ Å	0,49345	0,496384
Nullpunktverschiebung/ °2θ	-0,0083(1)	0,0214(3)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	2	3
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	4	keinen
Profilformfunktion	Pearson VII	Pearson VII
Anzahl der verfeinerten Parameter	23	18
R_{wp}	0,1732	0,2507
R_p	0,126	0,1942
GOF	1,27	1,15
R_{BRAGG}	0,0562	0,0623
Durbin-Watson-Parameter	1,39	1,61

Tabelle 3.10: Atomlagen von Fe₂B [7]

Atom-typ	x/a	y/b	z/c	Besetzungs-faktor	Isotroper Auslenkungs-parameter $B/ \text{Å}^2$
Fe	0,33390	0,16610	0,50	1	0,5685
B	0,00	0,00	0,25	1	0,8133

FeB und Fe₂B wurden in Pulverform auch käuflich erworben (Fa. Chempur, %). Jedoch ergab die jeweils diffraktometrische Untersuchung keine Phasenreinheit, sondern daß z. B. FeB verunreinigt ist mit Fe₂B.

3.3.1.3.2 Optische Emissionspektrometrie

Die Zusammensetzung der Boride wurde mittels ICP-OES ermittelt. Die Tabelle 3.11 faßt die Anteile w in Massenprozent für das Mono- und das Semiborid zusammen. Es ergibt sich eine durchschnittliche Zusammensetzung Eisen zu Bor von 1 : 1 für das Mono- und 2 : 1 für das Semiborid. Bei beiden hier synthetisierten Boriden handelt es sich unabhängig von der Art des verwendeten Ofens um die für das jeweilige Borid innerhalb der Fehlergrenzen erwartete Zusammensetzung. Die tatsächliche Wiederfindungsrate (Ist-WF) stimmt gut mit der erwarteten Rate (Soll-WF) überein.

Tabelle 3.11: Mittels ICP-OES bestimmte Eisen- und Boranteile in den hergestellten Eisenboriden

Summenformel	Probenbezeichnung	$w(\text{Fe})/\%$	$w(\text{B})/\%$	Soll-WF/ %	Ist-WF/ %
FeB	1	$82,4 \pm 0,7$	$16,3 \pm 0,1$	mind. 98	98,7
FeB	2	$82,2 \pm 1,0$	$16,4 \pm 0,2$	mind. 98	98,6
FeB	3	$82,8 \pm 0,8$	$16,2 \pm 0,3$	mind. 98	99,0
FeB	4	$82,4 \pm 0,7$	$16,1 \pm 0,2$	mind. 98	98,5
FeB	5	$81,7 \pm 0,7$	$17,0 \pm 0,2$	99,45	98,7
FeB	6	$81,3 \pm 0,6$	$17,1 \pm 0,2$	99,45	98,4
Fe ₂ B	7	$88,7 \pm 0,7$	$8,8 \pm 0,1$	99,6	97,5
Fe ₂ B	8	$90,0 \pm 1,0$	$8,9 \pm 0,1$	99,6	98,9
Fe ₂ B	9	$88,7 \pm 0,4$	$8,5 \pm 0,1$	99,6	97,2

3.3.1.3.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die lokale Struktur der Boride wurde mittels XAFS untersucht. Hierzu wurde das Absorptionsspektrum an der Fe K-Kante mit Synchrotronstrahlung im Transmissionsmodus am HASYLAB/DESY an der Beamline A1 gemessen. Es wurde das jeweilige Strukturmodell an die Fourier-Transformierte der experimentellen Absorptionskurve im EXAFS-Bereich angepaßt und verfeinert. Als Startmodell wurden die Einkristallstrukturdaten [7] von β -FeB bzw. von Fe₂B eingesetzt. Beide Modelle ließen sich ohne Strukturänderungen bezüglich der Bindungsabstände und der Koordinationszahlen auf lokaler Ebene für die hier synthetisierten Eisenboride bestätigen. In Abb. 3.44 und in Abb. 3.45 sind die Anpassung (graue Kurve), die Einhüllende der Fourier-Transformierten (schwarze Kurve) und die Differenzkurve (grün) für jeweils FeB und Fe₂B gezeigt. Die Tabelle 3.12 enthält entsprechende Angaben zu den Anpassungen einschließlich der Gütefaktoren.

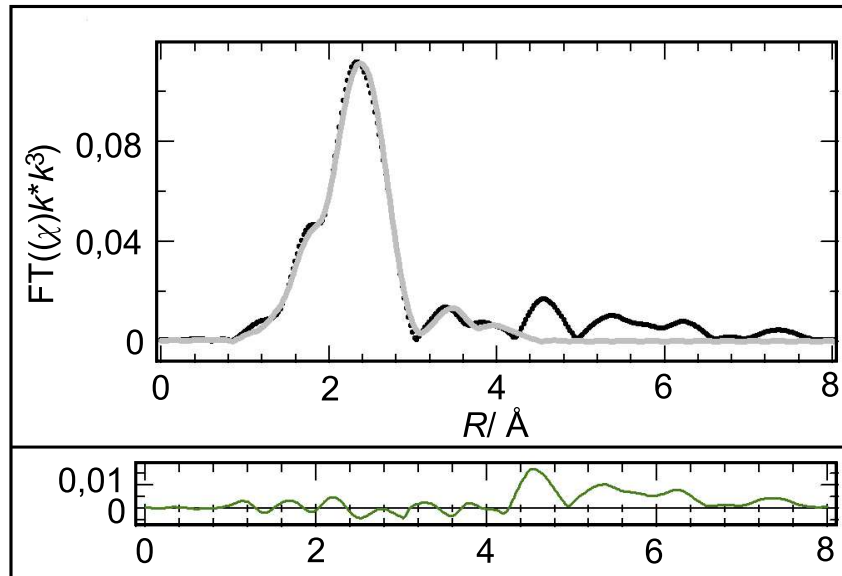


Abbildung 3.44: EXAFS-Anpassung für FeB (grau) an die experimentelle Kurve (schwarz-gepunktet) im R -Raum mit Differenzkurve (grün)

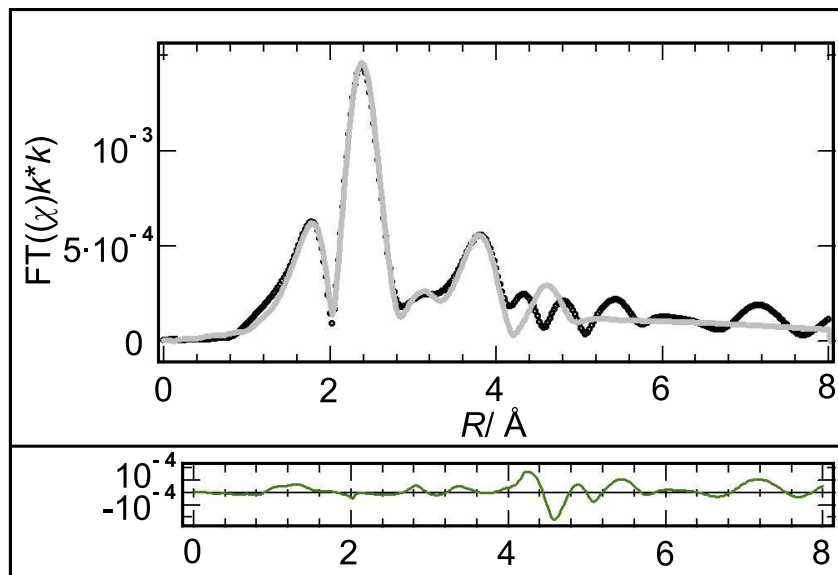


Abbildung 3.45: EXAFS-Anpassung für Fe_2B (grau) an die experimentelle Kurve (schwarz-gepunktet) im R -Raum mit Differenzkurve (grün)

Tabelle 3.12: Angaben zu den EXAFS-Anpassungen von FeB und Fe₂B

Kristallstrukturmodell [7]	β -FeB	Fe ₂ B
Fensterfunktion, β	Bessel, 4	Bessel, 4
Fensterbereich/ \AA^{-1}	2,5-13	2,5-13
Anpassungsbereich/ \AA	1,355-4,100	1,386-4,100
Amplitudenreduktionsfaktor	0,4818(2)	0,339(2)
Debye-Waller-Faktoren/ \AA^2	0,006574(2)	0,00516(8)-0,0144(5)
E_0 -Verschiebung/ eV	7,353(2)	9,02(4)-14,20(4)
Anzahl freilaufender Parameter	3	5
Anzahl unabhängiger Parameter	20	20
R -Faktor	0,060	0,065
Automatisierter F -Test für jeden Fit-Parameter	i. O.	i. O.
Vertrauensintervall für jeden Fit-Parameter	i. O.	i. O.

3.3.1.3.4 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie

Pulverförmiges FeB und Fe₂B wurden jeweils in einen Korund-Tiegel zu ca. 70 - 80 mg eingewogen und in das Gerät STA 409 EP (Fa. Netzsch) eingesetzt. Die Proben wurden im Argon-Strom (100 ml/ min) bis 1400 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Heizrate betrug 10 °C/ min. Die Rückstände wurden pulverdiffraktometrisch untersucht.

Die DTA-Heizkurven von FeB (Abb. 3.46, oben) und Fe₂B (Abb. 3.47) weisen Effekte bei ca. 1170 °C und von FeB zusätzlich bei ca. 1390 °C auf. In allen Proben haben die Massen, wie beispielhaft anhand der TG-Kurven in Abb. 3.46, Abb. 3.47 ersichtlich ist, während des Heizens zugenommen. Das bei ca. 200 °C in der TG-Kurve vom FeB auftretende Minimum ist ein Artefakt aus der Korrekturleermessung. In den Rückständen der FeB-Proben wurde ein Phasengemisch bestehend aus hauptsächlich α -Fe und Fe₂B sowie sehr wenig FeB nachgewiesen. Analog zum FeB wurde nach der DTA von Fe₂B im Diffraktogramm ein Phasengemisch detektiert, welches Reflexe der Hauptkomponente α -Fe und zu einem sehr geringen Anteil u. a. der Nebenphase Fe₂B aufwies (s. Abb. 3.49).

In weiteren DTA/TG-Versuchen wurde FeB nur auf 1350 °C erhitzt, d. h. vor dem Einsetzen des zweiten thermischen Effektes abgebrochen. Das zugehörige Thermogramm ist in Abb. 3.46 (unten) dargestellt. Der Rückstand setzte sich wiederum aus einem Phasengemisch, bestehend aus

α -Fe, FeB und Fe_2B , zusammen (s. Abb. 3.48).

Anhand des Fe-B Phasendiagrammes wurden die Peaks in den DTA-Kurven von FeB und Fe_2B der eutektischen Reaktion Flüssigkeit $\rightleftharpoons \gamma\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ bei $1174 \pm 30 \text{ °C}$ [114] und der peritektischen Reaktion Flüssigkeit + FeB $\rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{B}$ bei $1389 \pm 20 \text{ °C}$ [114] zugeordnet.

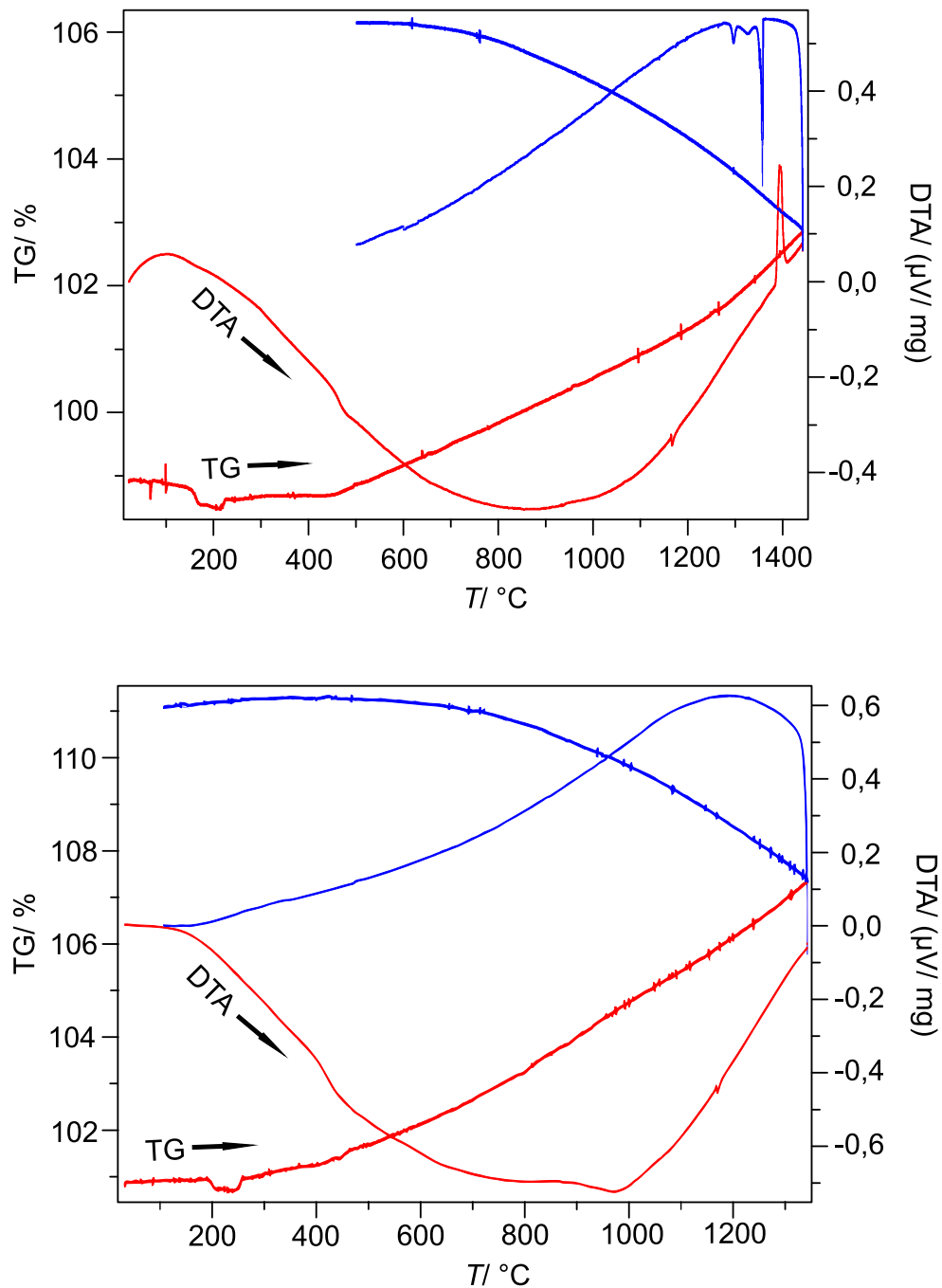


Abbildung 3.46: Thermogramme von β -FeB, erhitzt bis 1450 °C (oben) und bis 1350 °C (unten); Aufheizkurven sind in rot und Abkühlkurven in blau abgebildet

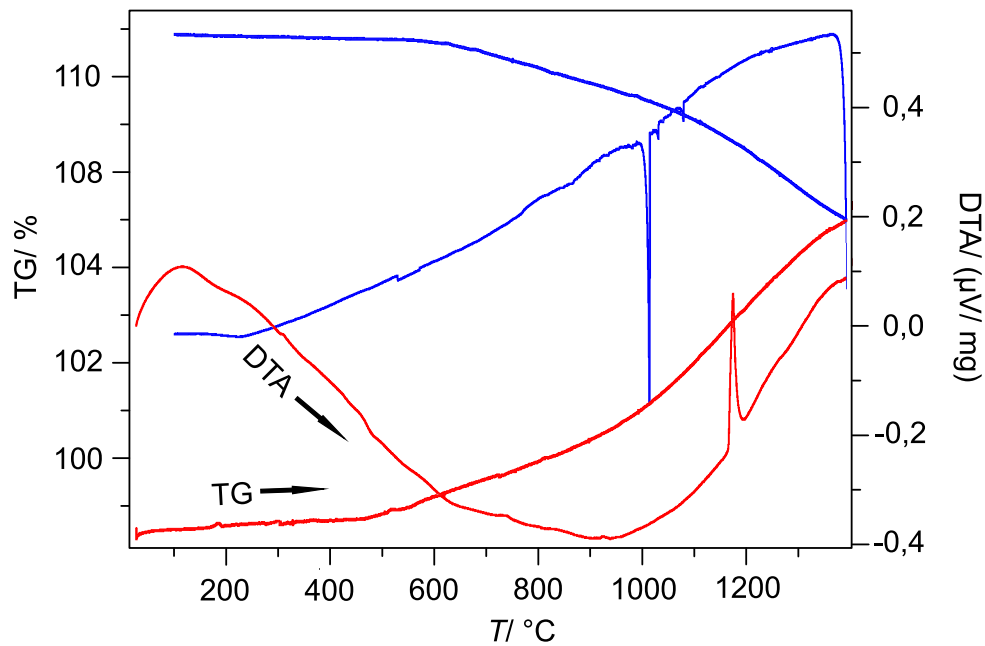


Abbildung 3.47: Thermogramm von Fe_2B , gemessen bis $1400\text{ }^\circ\text{C}$; Aufheizkurve ist in rot und Abkühlkurve in blau abgebildet

Diese Resultate wurden nicht erwartet, da sie diametral zu der mittels ICP-OES und XRD nachgewiesenen Zusammensetzung von Eisen zu Bor von 1 : 1 bzw. 2 : 1 stehen. Aus den thermoanalytischen Ergebnissen wurde geschlußfolgert, daß der Reaktionsmischung Bor teilweise durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial Korund entzogen wurde.

Um diesen Rückschluß zu stützen, wurden pulverförmiges FeB und Fe_2B in Versuchsreihen thermisch behandelt. Hierbei wurden anstelle von Al_2O_3 -Tiegeln, wie sie bei der DTA/TG eingesetzt wurden, $h\text{-BN}$ -Tiegel für die Boride verwendet. Die Proben wurden im Hochfrequenzinduktionsofen auf ca. $1450\text{ }^\circ\text{C}$ und auf $1600 - 1700\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurden die Proben abgekühlt und röntgenographisch gemessen. Es konnte festgestellt werden, daß die thermische Behandlung keinen Einfluß auf die FeB - bzw. Fe_2B -Phasen hatte. Bornitrid wäre darausfolgend als Tiegelmaterial im Gegensatz zum Korund für die Differenzthermoanalyse von Eisenboriden möglicherweise besser geeignet. Die aus $h\text{-BN}$ -Blöcken gefertigten Tiegel (Mechanikwerkstatt des Fachbereichs Chemie, TU Darmstadt) wurden leer dem gleichen Temperaturprogramm wie die Eisenboride unterworfen, um Korrekturkurven für spätere Probenmessungen zu erhalten. Dabei zeigte sich anhand der TG-Kurve ein großer Massenverlust und eine unregelmäßige DTA-Kurve. Daraufhin wurden die Tiegel vor der DTA/TG im Hochfrequenzinduktionsofen unter Schutzgas ausgeheizt. Die DTA- und TG-Kurven waren jedoch erneut nicht ausreichend reproduzierbar und zeigten Unregelmäßigkeiten innerhalb einer Kurve. Das verwendete Bornitrid stellte sich als ungeeignetes Material für thermoanalytische Tiegel heraus.

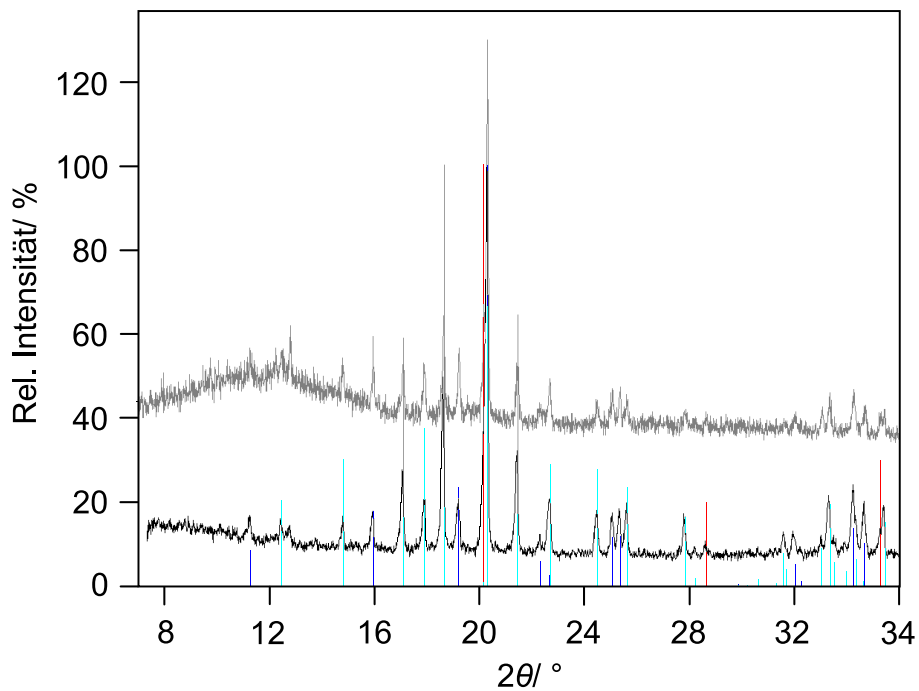


Abbildung 3.48: Diffraktogramme (Mo K α -Strahlung) von FeB nach der DTA/TG bis 1450 °C (oben) und bis 1350 °C (unten); Reflexe von α -Fe (rot), Fe₂B (blau) und β -FeB (hellblau) sind untergelegt

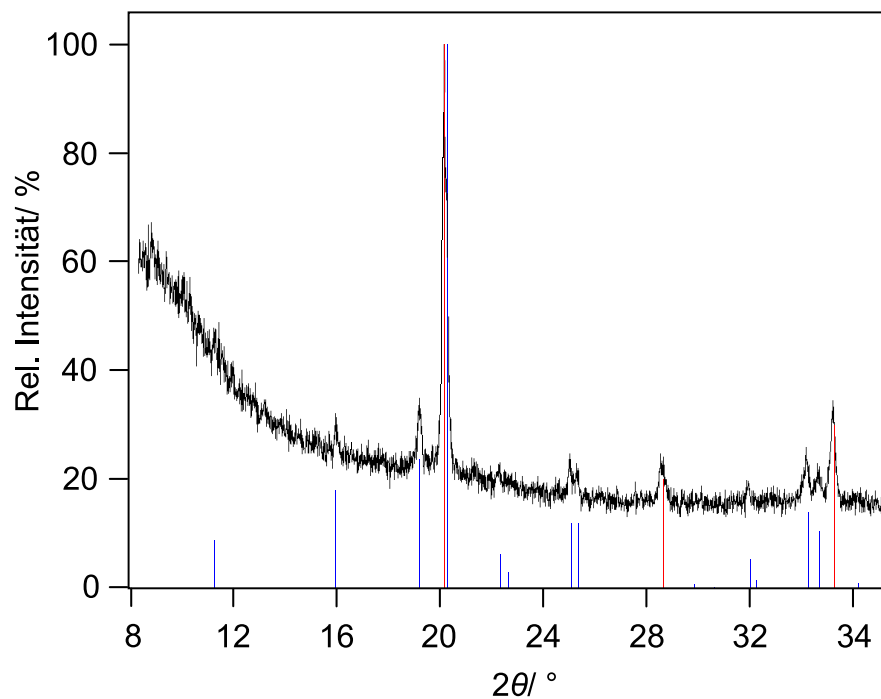


Abbildung 3.49: Mit Mo K α -Strahlung gemessenes Diffraktogramm (schwarz) von Fe₂B nach der DTA/TG und mit Reflexen von α -Fe (rot) und Fe₂B (blau) unterlegt

3.3.2 Eisenborate

3.3.2.1 Kristallstrukturen

Fe_3BO_5 kristallisiert bei Raumtemperatur orthorhombisch (Raumgruppe: *Pbam*, Nr. 55). [133] Eisen liegt sowohl zwei- als auch dreiwertig vor. Die Eisenatome sind oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Die Oktaeder sind untereinander kantenverknüpft. Die Boratome sind trigonal planar von Sauerstoffatomen umgeben. Diese BO_3 -Gruppen verbinden die Sauerstoffoktaeder miteinander. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit den BO_3 -Einheiten in Kugel-Stab-Modellform und den FeO_6 -Oktaedern in Polyederform ist in Abb. 3.50 dargestellt.

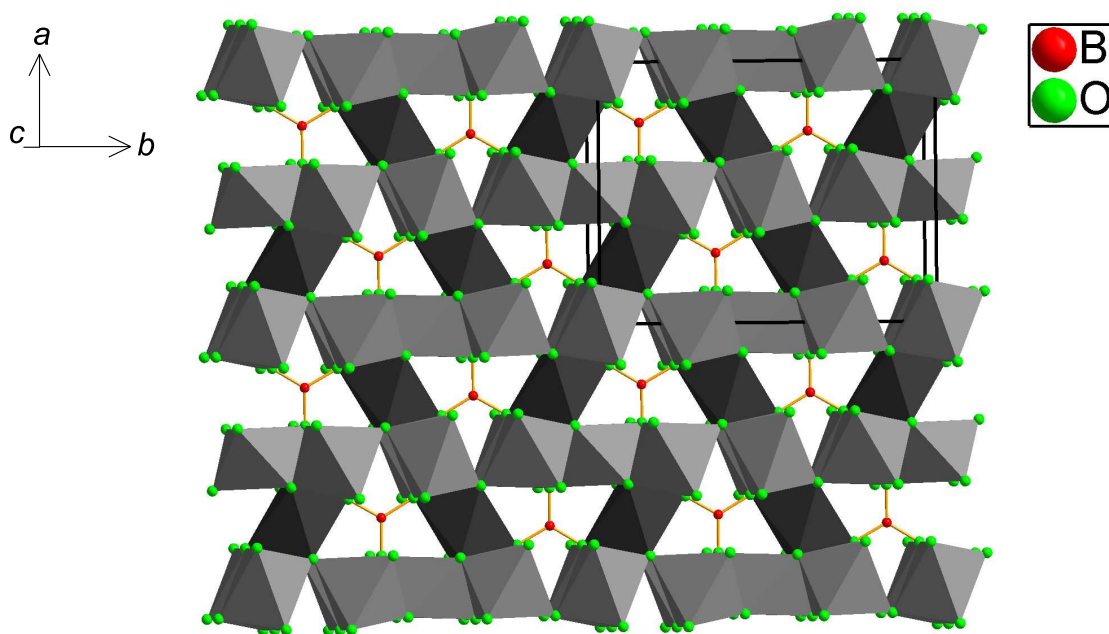


Abbildung 3.50: Kristallstrukturausschnitt von Fe_3BO_5 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse und eingefügter Elementarzelle; Unterscheidung der Fe^{2+} - und der Fe^{3+} -Atome durch hellgraue bzw. dunkelgraue Polyedereinfärbung

Die Kristallstruktur von FeBO_3 mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167) und den Gitterparametern $a = 4,626(1) \text{ \AA}$, $c = 14,493(6) \text{ \AA}$ und $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$ entspricht dem Kalzit-Typ. [134] Im FeBO_3 bilden B- und O-Atome trigonal planare BO_3^{3-} -Einheiten. Die Fe-Atome dagegen sind oktaedrisch, leicht verzerrt, von O-Atomen umgeben.

3.3.2.2 Synthesen

Phasenreines Fe_3BO_5 wurde nach einer Vorschrift von Swinnea und Steinfink [135] mit Modifikationen bezüglich des Tiegelmaterials und der Heizdauer dargestellt. Die pulverförmigen Ausgangs-

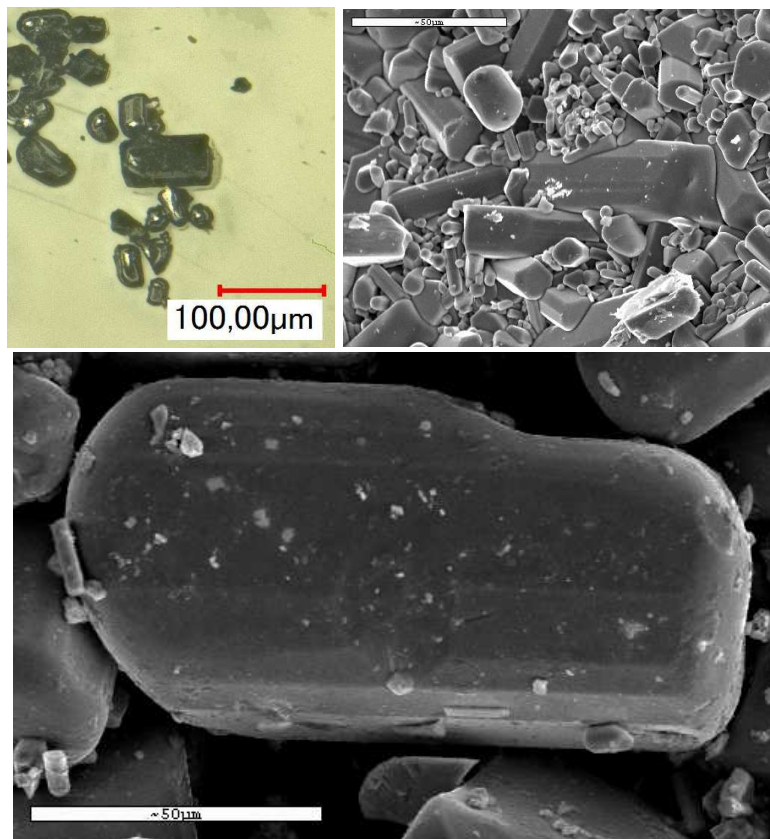


Abbildung 3.51: Lichtmikroskopische Aufnahme (links oben) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produkts

stoffe Eisen (Fa. Alfa Aesar, 99,9+ %), Eisen(III)-oxid (Fa. Alfa Aesar, 99,99 %) und Bor(III)-oxid (Fa. Alfa Aesar, 99,98 %) wurden im Verhältnis 4 : 7 : 3 ($m(\text{Fe}) = 80 \text{ mg}$, $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 400 \text{ mg}$, $m(\text{B}_2\text{O}_3) = 75 \text{ mg}$) eingewogen und in einem Rüttler zu einem homogenen Pulver vermengt. Anschließend wurden aus dem Pulver Tabletten ($\varnothing 13 \text{ mm}$, 10 t, 10 min) gepreßt. Diese wurden über Nacht bei 200°C im Vakuum ausgeheizt. Die Tabletten wurden grob zerstoßen und in die Tiegel überführt. Die Tiegel bestanden aus Stahlrohr (Fa. Dockweiler, N1.4571), welches zugeschnitten (Mechanikwerkstatt des Fachbereichs Chemie, TU Darmstadt) und auf jeweils einer Seite zugeschweißt worden war. Die befüllten Tiegel wurden unter Luftausschluß im Lichtbogen verschlossen und anschließend in eine Quarzglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampullen wurden im Rohrofen bei 900°C 6 Tage erhitzt. Nach der Synthese wurden die Tiegel mittels Rohrschneider geöffnet und die Produkte im Achatmörser zerkleinert. Es wurde ein feines, schwarzes, glänzendes Pulver erhalten. In Abb. 3.51 ist die Aufnahme einzelner Körner des Pulvers durch ein digitales Lichtmikroskop (Fa. Keyence, VHX-1000D) gezeigt.

Polykristallines FeBO_3 wurde nach einer Vorschrift von Makram et al. [136] synthetisiert. Als Ausgangsstoffe wurden pulverförmiges $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fa. Alfa Aesar, 99,99 %) und B_2O_3 (Fa. Alfa Aesar, 99,98 %) im molaren Verhältnis von eins zu vier ($m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 229 \text{ mg}$, $m(\text{B}_2\text{O}_3) = 400 \text{ mg}$)

eingewogen, miteinander homogen vermengt und zu Tabletten (\varnothing 13 mm, 10 t, 20 min) gepreßt. Die Proben wurden in einem Pt-Tiegel bei 670 °C für 100 h an Luft im Muffelofen erhitzt. Im Anschluß wurden die Proben aus dem Muffelofen mit entionisiertem Wasser abgeschreckt. Die Aufarbeitung der Proben setzte sich aus Filtrieren und Waschen mit entionisiertem Wasser zusammen. Der Filtrerrückstand wurde im Trockenschrank (80 °C) getrocknet. Als Produkt wurde ein rotbraunes Pulver erhalten.

3.3.2.3 Charakterisierung

3.3.2.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit Co K α -Strahlung bei Raumtemperatur gemessen. Mit dem aus der Literatur bekannten Strukturmodell von Fe_3BO_5 [133] wurde ein Diffraktogramm berechnet und mit der Rietveld-Methode an die gemessenen Daten vom Produkt der Synthese zur Darstellung von Fe_3BO_5 angepaßt. Dabei wurden die Gitterparameter freigegeben. Das graphische Resultat ist in Abb. 3.52 dargestellt. Die Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 3.13 enthalten. Die Besetzungsfaktoren, die Orts- und die isotropen Auslenkungsparameter, welche jedoch nicht verfeinert wurden, sind in Tabelle 3.14 wiedergegeben.

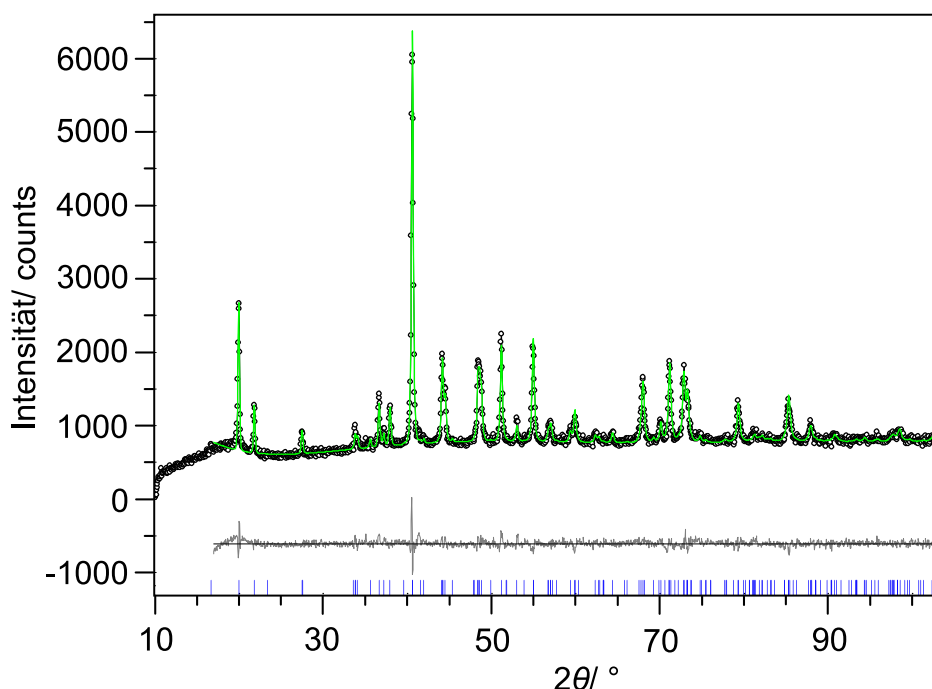


Abbildung 3.52: Pulverdiffraktogramm von Fe_3BO_5 : schwarz: gemessen, grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexpositionen von Fe_3BO_5

Tabelle 3.13: Angaben zur Anpassung des berechneten an das experimentelle Pulverdiffraktogramm von Fe_3BO_5

Summenformel	Fe_3BO_5
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbam</i> (Nr. 55)
Gitterparameter/ Å	$a = 9,4430(7)$ $b = 12,301(1)$ $c = 3,0734(2)$
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	4
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	357,01(5)
Kristallographische Dichte/ g/cm ³	4,8066(7)
Linearer Absorptionskoeffizient/ 1/ cm	212,81(3)
Temperatur/ K	293(2)
Diffraktometergeometrie	Bragg-Brentano
Verfeinerungsbereich/ °2θ	17,0-103,0
Wellenlänge/ Å	1,78896
Nullpunktverschiebung/ °2θ	0,013(3)
Skalierung	0,00090(2)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	5
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Profilformfunktion	Pearson VII
Anzahl der verfeinerten Parameter	35
R_{wp}	0,0463
R_p	0,0361
<i>GOF</i>	1,37
R_{BRAGG}	0,0149
Durbin-Watson-Parameter	1,21

Tabelle 3.14: Atomlagen von Fe_3BO_5 [133]

Atom-Nr.	x/a	y/b	z/c	Atom-Typ	Besetzungsfaktor	Isotroper Auslenkungsparameter B/ \AA^2
Fe1	0,00	0,00	0,00	Fe+2	1	0,4737
Fe2	0,50	0,00	0,50	Fe+2	1	0,7106
Fe3	0,00025	0,27425	0,00	Fe+2	1	0,4737
Fe4	0,74447	0,38754	0,50	Fe+3	1	0,4737
B1	0,26840	0,36175	0,50	B	1	0,4737
O1	0,84317	0,04227	0,50	O-2	1	0,5527
O2	0,38760	0,07879	0,00	O-2	1	0,5527
O3	0,62253	0,13837	0,50	O-2	1	0,5527
O4	0,11233	0,14118	0,00	O-2	1	0,4737
O5	0,84056	0,23622	0,50	O-2	1	0,5527

Das Beugungsdiagramm vom Produkt der Umsetzung von Fe_2O_3 mit B_2O_3 in Abb. 3.53 ist zum Vergleich mit Reflexen der Phasen FeBO_3 (PDF 01-076-0701 [134]) und Fe_2O_3 (PDF 01-086-2368 [137]) unterlegt, um zu zeigen, daß das Produkt aus einem Gemisch der genannten Phasen besteht.

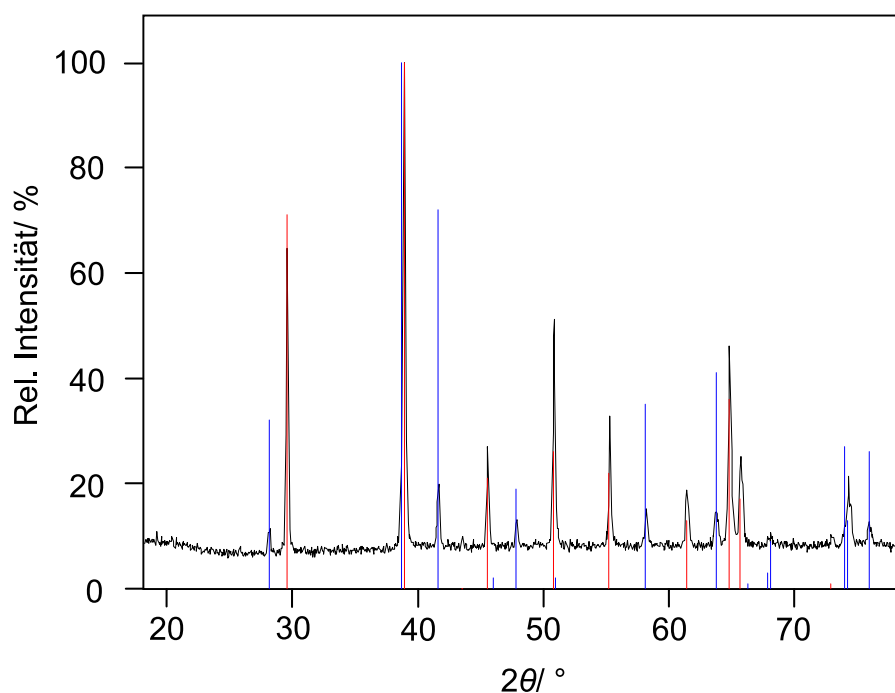


Abbildung 3.53: Diffraktogramm (schwarz) vom Produkt der Umsetzung von Fe_2O_3 mit B_2O_3 , unterlegt mit Reflexen von FeBO_3 (rot) und Fe_2O_3 (blau) aus der Datenbank [35]

Es wurde versucht, den Oxidanteil am Gemisch zu verringern, indem die Heizdauer der Proben in weiteren Syntheseversuchen (abweichend von der Literaturvorschrift) erhöht wurde (18 und 22 Tage). Die diffraktometrisch untersuchten Produkte dieser Umsetzungen bestehen jedoch wiederum aus FeBO_3 und Fe_2O_3 .

3.3.2.3.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Das Spektrum an der K-Absorptionskante des Eisens wurde am Hasylab/DESY an der Beamline A1 gemessen. Nach der Datenreduktion und der Fourier-Transformation des Spektrums wurde das auf der Grundlage des Strukturmodells von Fe_3BO_5 [133] berechnete EXAFS-Spektrum an dieses im R -Raum angepaßt. Die Eisenatome besetzen vier kristallographisch unterschiedliche Lagen. Daher wurden für jede der vier Lagen die theoretischen Streuamplituden und Phasen berechnet und mit in die Anpassung einbezogen.

Der erste Peak bei ca. 1,5 Å der in Abb. 3.54 gezeigten Einhüllenden der experimentellen Fourier-Transformierten (schwarze Kurve) entspricht der ersten Koordinationsschale aus sechs O-Atomen, die ein Fe-Atom oktaedrisch umgeben. Der zweite Peak dagegen stellt eine Überlappung von Schalen aus Fe- und B-Atomen dar. Die Anpassung erfolgte mit Einfachstreupfaden für beide Peaks. Die Abb. 3.54 gibt das graphische Ergebnis wieder. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 3.15 aufgelistet. Aufgrund des relativ hohen R -Wertes sind jedoch Mängel in der Anpassung nicht auszuschließen.

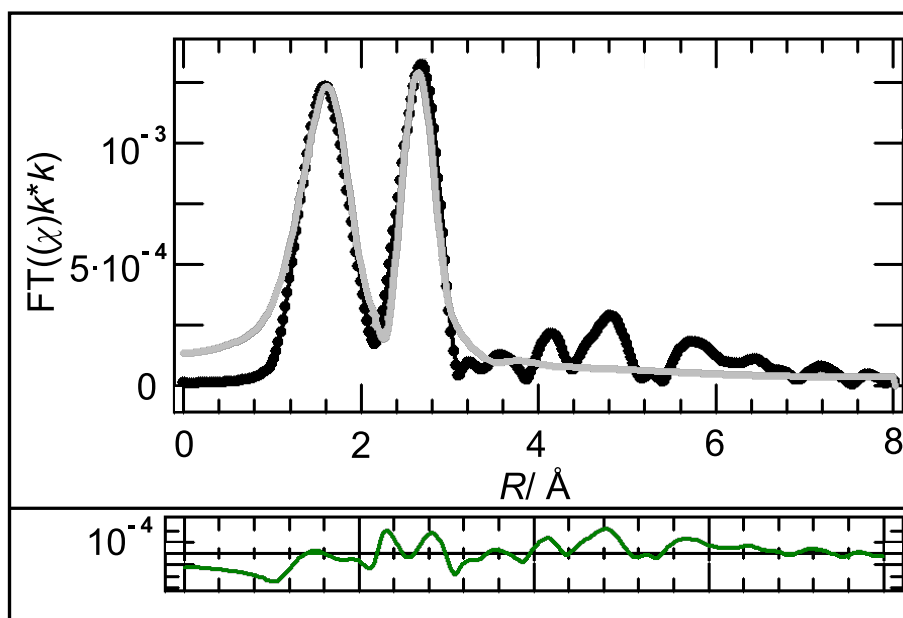


Abbildung 3.54: Anpassung des Modells von Fe_3BO_5 (grau) an die experimentelle Fourier-Transformierte (schwarz) mit Differenzkurve (grün)

Tabelle 3.15: Parameter der Anpassung von Fe_3BO_5

Kristallstrukturmodell [133]	Fe_3BO_5
Fensterfunktion, β	Bessel, 4
Fensterbereich/ \AA^{-1}	2,3-15
Anpassungsbereich/ \AA	1,15-3,2
Amplitudenreduktionsfaktor	0,1124(3)
Debye-Waller-Faktoren/ \AA^2	0,00565(3)
E_0 -Verschiebung/ eV	3,50(2)
Anzahl freilaufender Parameter	3
Anzahl unabhängiger Parameter	18
R -Faktor	0,133
Automatisierter F -Test für jeden Fit-Parameter	i. O.
Vertrauensintervall für jeden Fit-Parameter	i. O.

3.3.3 Eisen(III)-oxid

3.3.3.1 Kristallstruktur von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

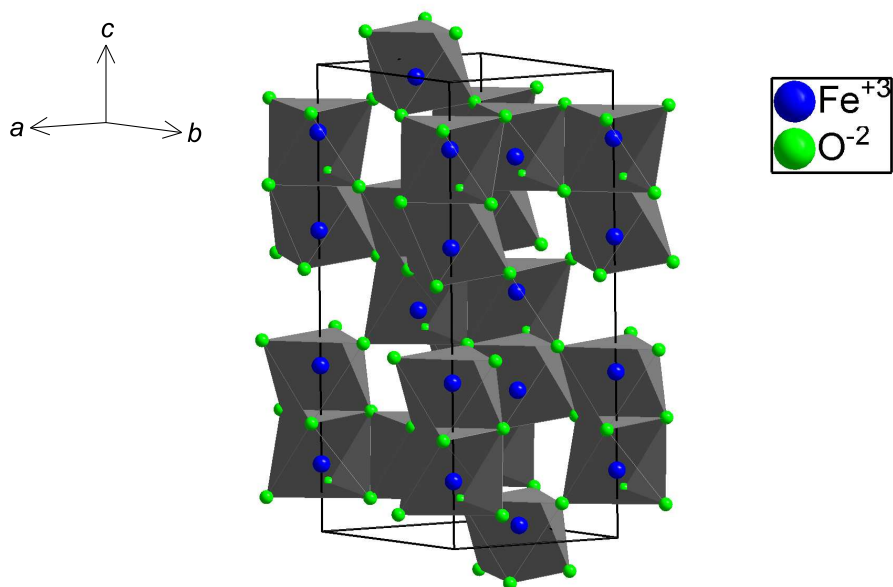


Abbildung 3.55: Strukturausschnitt von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mit Elementarzelle; FeO_6 -Einheiten als graue Polyeder mit offenen Vorderseiten dargestellt

α -Fe₂O₃ kristallisiert isostrukturell zu Korund, α -Al₂O₃, im trigonalen (pseudo-hexagonalen) Kristallsystem (Raumgruppe $R\bar{3}c$, Nr. 167). [137] Die Anordnung der Sauerstoffatome kann annähernd als die einer hexagonal dichten Packung beschrieben werden. Die Eisenatome besetzen zwei Drittel der trigonal-verzerrten Oktaederlücken. Jedes Eisenatom ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Jeweils drei O-Atome bilden die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, das über bzw. unter dem Eisenatom liegt. Die Abstände der O-Atome des einen Dreiecks zum Fe-Atom betragen 1,9440(3) Å und die O-Atome des anderen Dreiecks sind mit 2,1141(4) Å etwas weiter entfernt vom Fe-Atom. Die FeO₆-Oktaeder sind flächen-, kanten- und eckenverknüpft. Jedes Eisenatom ist von zehn Eisennachbaratomen umgeben. Jedes O-Atom wiederum hat vier Eisenatome als nächste Nachbarn.

3.3.3.2 Charakterisierung von α -Fe₂O₃

3.3.3.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Das käuflich erworbene α -Fe₂O₃ (Fa. Merck, $\geq 99\%$) wurde mit einem Diffraktometer der Fa. Philips (PW 1050/25) in Reflektionsgeometrie und mit Co $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Strahlung, Fe-Filter und Szintillationszähler vermessen. Für die Anpassung des auf Basis des Strukturmodells [138] von α -Eisen(III)-oxid berechneten Diffraktogramms, wurden die Gitterparameter freigegeben. Die Anpassung, welche in Abb. 3.56 bildlich dargestellt ist, erfolgte zudem unter dem Festhalten der Atomlagen-, Besetzungs- und Auslenkungsparameter (Tab. 3.17).

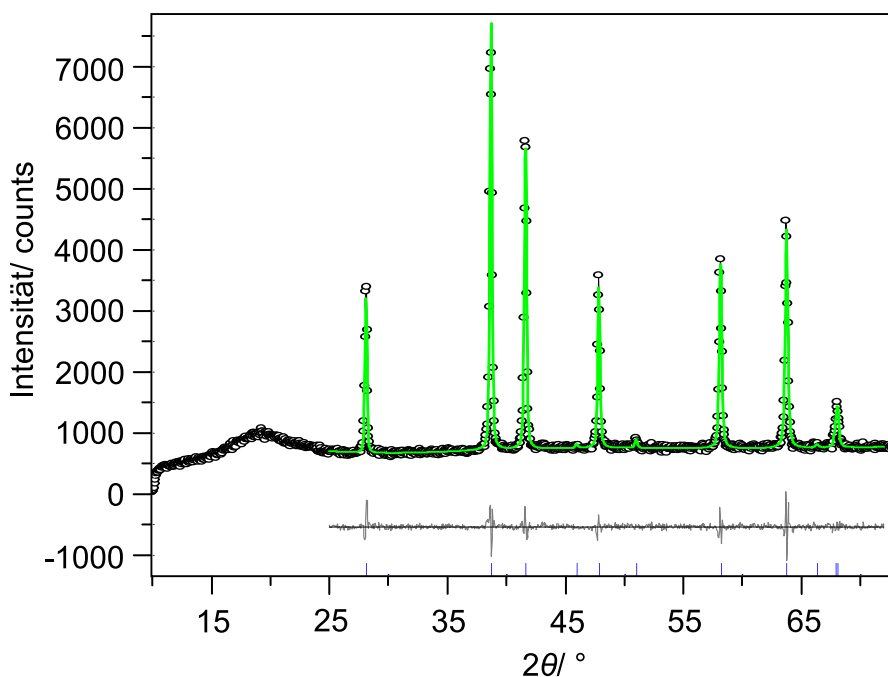


Abbildung 3.56: Ergebnis der Anpassung von α -Fe₂O₃: gemessenes Diffraktogramm (schwarz) mit dem berechneten Diffraktogramm (grün) und der Differenzkurve (grau) sowie den Reflexlagen von Fe₂O₃ (blaue Markierungen)

Tabelle 3.16: Meß- und Anpassungsparameter von α -Fe₂O₃

Summenformel	Fe ₂ O ₃
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)
Gitterparameter/ Å	$a = 5,0298(3)$ $c = 13,7347(7)$
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	6
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	300,92(4)
Kristallographische Dichte/ g/cm ³	5,2873(6)
Linearer Absorptionskoeffizient/ 1/cm	247,94(3)
Temperatur/ K	293(2)
Verfeinerungsbereich/ °2 θ	25-72
Wellenlänge/ Å	1,78896
Nullpunktsverschiebung/ °2 θ	-0,039(2)
Skalierung	0,00150(5)
Ordnung der Untergrundfunktion Chebychev	4
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	6
Profilformfunktion	PV TCHZ
Anzahl der verfeinerten Parameter	23
R_{wp}	0,0480
R_p	0,0376
GOF	1,45
R_{BRAGG}	0,0082
Durbin-Watson-Parameter	1,51

Tabelle 3.17: Atomlagen von Fe₂O₃ [138]

Atom-Nr.	x/a	y/b	z/c	Atom-Typ	Besetzungsfaktor	Isotroper Auslenkungsparameter B/ Å ²
Fe1	0,00	0,00	0,35530	Fe+3	1	0,75
O1	0,30720	0,00	0,25	O-2	1	0,87

3.3.3.2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Das Absorptionsspektrum zeigt nach der Datenreduktion und der Fourier-Transformation zwei sehr ausgeprägte Peaks (s. Abb. 3.57, schwarze Kurve). Für die Anpassung wurden beide Peaks mit einbezogen und die Kristallstrukturdaten von Maslen et al. [137] verwendet. Das graphische

Resultat, bestehend aus den experimentellen (schwarz-gepunktet) und den berechneten Werten (grau) zusammen mit der Differenzkurve (grün), ist in Abb. 3.57 dargestellt. Die zugehörigen Parameter der Anpassung einschließlich der verfeinerten Debye-Waller-Faktoren sind in Tab. 3.18 zusammengefaßt.

Tabelle 3.18: Angaben zur EXAFS-Anpassung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Kristallstrukturmodell [137]	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Fensterfunktion, β	Bessel, 4
Fensterbereich/ \AA^{-1}	2,4-13
Anpassungsbereich/ \AA	1,144-4,000
Amplitudenreduktionsfaktor:	0,7142(9)
Debye-Waller-Faktoren/ \AA^2	0,00472(1)- 0,008417(9)
Anzahl freilaufender Parameter	4
Anzahl unabhängiger Parameter	21
<i>R</i> -Faktor	0,060
Automatisierter <i>F</i> -Test für jeden Fit-Parameter	i. O.
Vertrauensintervall für jeden Fit-Parameter	i. O.

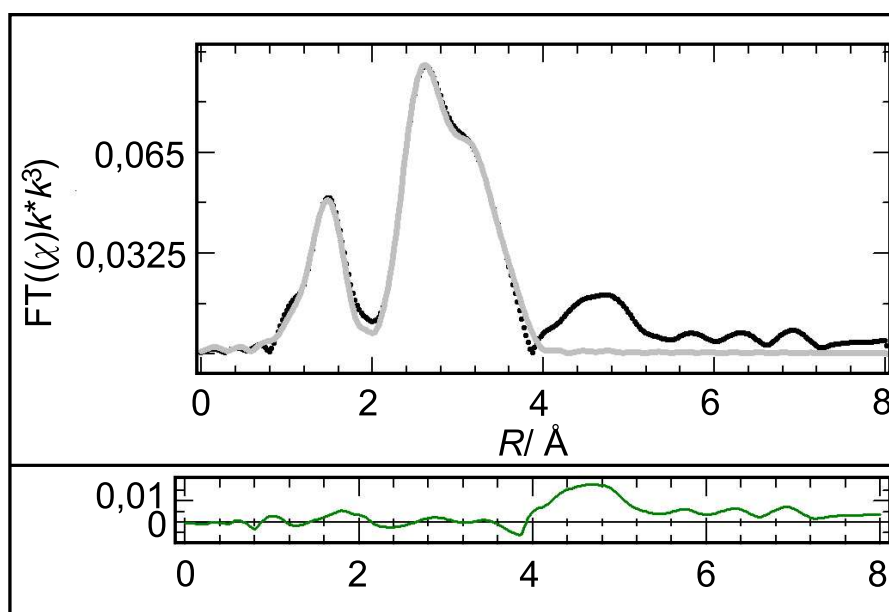


Abbildung 3.57: EXAFS-Anpassung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (grau) an die experimentelle Kurve (schwarz-gepunktet) im *R*-Raum mit Differenzkurve (grün)

Der erste Peak bei ca. 1,5 Å in Abb. 3.57, ist der ersten Sauerstoffschale, bestehend aus den sechs O-Atomen auf den Ecken des umgebenden Oktaeders, zuzuordnen. Die Photoelektronen werden an diesen O-Atomen einfach gestreut. Der zweite Peak beinhaltet sowohl Einfach- als auch Mehrfachstreuungen an den zehn nächsten Fe-Nachbaratomen und den im Vergleich zur ersten Schale weiter entfernten O-Atomen. Hinzu kommen Mehrfachstreuungen zwischen diesen und den O-Atomen aus der ersten Koordinationssphäre.

3.3.4 Elementares Eisen

3.3.4.1 Charakterisierung von käuflich erworbenem α -Eisen

3.3.4.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Das Diffraktogramm eines käuflich erworbenen Eisenpulvers (Fa. Aldrich, 99,9 %) wurde in Reflexion mit $\text{Co K}\alpha_1/\text{K}\alpha_2$ -Strahlung (Fa. Philips, PW1050/25) aufgenommen. Zur Anpassung der berechneten an die beobachteten Daten wurde das Strukturmodell des α -Eisens [139] (Raumgruppe: $Im\bar{3}m$ (Nr. 229), $a = 2,866 \text{ Å}$) eingesetzt. Das graphische Ergebnis der Anpassung ist in Abb. 3.58 wiedergegeben.

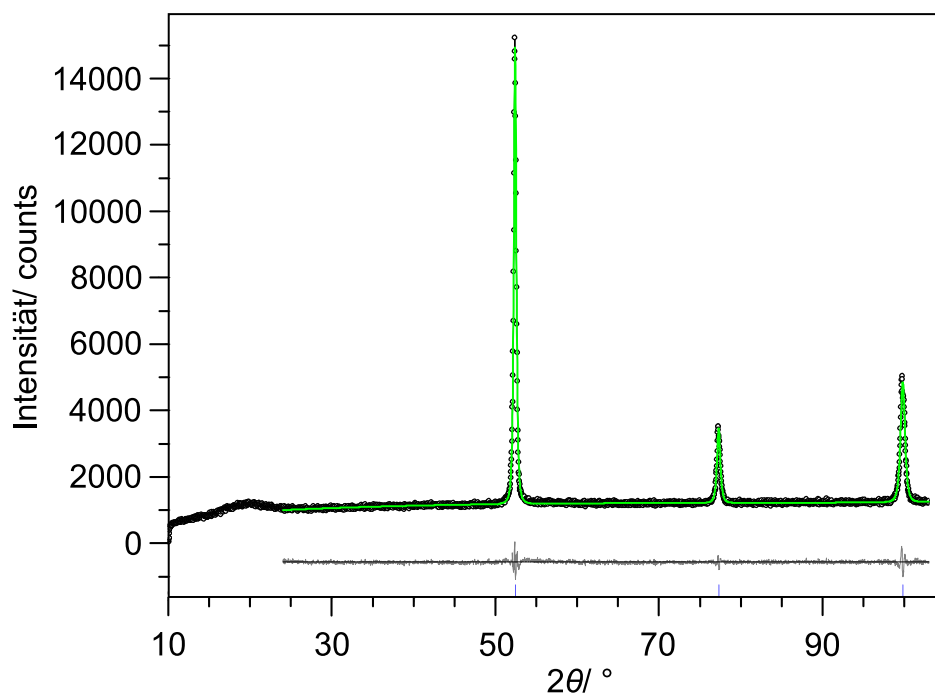


Abbildung 3.58: Pulverdiffraktogramm von α -Fe: schwarz: gemessen, grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Striche markieren die Reflexpositionen von α -Fe

Von den strukturellen Parametern genügte die Freigabe des Gitterparameters a . Die Atome befinden sich auf speziellen Lagen ohne freie Positionsparameter. Die Auslenkungs- und Besetzungsparameter wurden auf sinnvollen Werten festgehalten. Weiterhin wurde eine Vorzugsorientierung der Kristallite berücksichtigt. Angaben zur Anpassung sind in 3.19 tabelliert.

Tabelle 3.19: Parameter der Messung und der Anpassung von α -Fe

Summenformel	Fe
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Im\bar{3}m$ (Nr. 229)
Gitterparameter/ Å	$a = 2,86379(8)$
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	6
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	23,487(2)
Kristallographische Dichte/ g/cm ³	7,8969(7)
Linearer Absorptionskoeffizient/ 1/cm	460,82(4)
Temperatur/ K	293(3)
Verfeinerungsbereich/ °2 θ	24-103
Wellenlänge/ Å	1,78896
Nullpunktverschiebung/ °2 θ	-0,016(2)
Skalierung	0,1467(8)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	3
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	6
Profilformfunktion	Pearson VII
Anzahl der verfeinerten Parameter	18
R_{wp}	0,0329
R_p	0,0262
GOF	1,19
R_{BRAGG}	0,0012
Durbin-Watson-Parameter	1,38

3.3.4.1.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Neben der pulverdiffraktometrischen Messung wurde die Feinstruktur des Absorptionsspektrums, welches am Hasylab/DESY Beamline A1 gemessen wurde, analysiert. Bis zu einem Abstand von ca. 6 Å um das Absorberatom sind in Abb. 3.59 (schwarz-gepunktete Einhüllende der Fourier-Transformierten) vier große Peaks zu erkennen. Der erste, flächengrößte Peak wird durch Einfachstreuungen an den Atomen in der ersten und in der zweiten Koordinationsschale verursacht. Dies sind bei der kubisch-raumzentrierten Struktur des α -Fe [139] acht Atome im Abstand von 2,482 Å und nur ca. 15 % weiter entfernt sechs Atome im Abstand von 2,866 Å. Zwölf Atome im Ab-

stand von 4,053 Å in der dritten Schale tragen neben Mehrfachstreuungseffekten zwischen den Atomen der ersten und der zweiten Schale zum zweiten Peak bei. Der dritte Peak setzt sich aus vielen multiplen Streupfaden sowie aus Streuungen an den 24 Atomen ($R = 4,753$ Å) der dritten und acht Atomen ($R = 4,964$ Å) der vierten Schale zusammen. Die Größe dieses Peaks ist zudem auf den sogenannten Fokuseffekt [43] zurückzuführen. Das bedeutet, daß in einem Mehrfachstreuungsprozeß die kollineare Anordnung von Nachbaratomen eine Verstärkung der EXAFS-Amplitude bewirkt. Das Ergebnis der Anpassung des Fe-Modells ist in Bild 3.59 gezeigt und nähere Angaben dazu, wie den verfeinerten Debye-Waller-Faktoren, sind in Tabelle 3.20 enthalten.

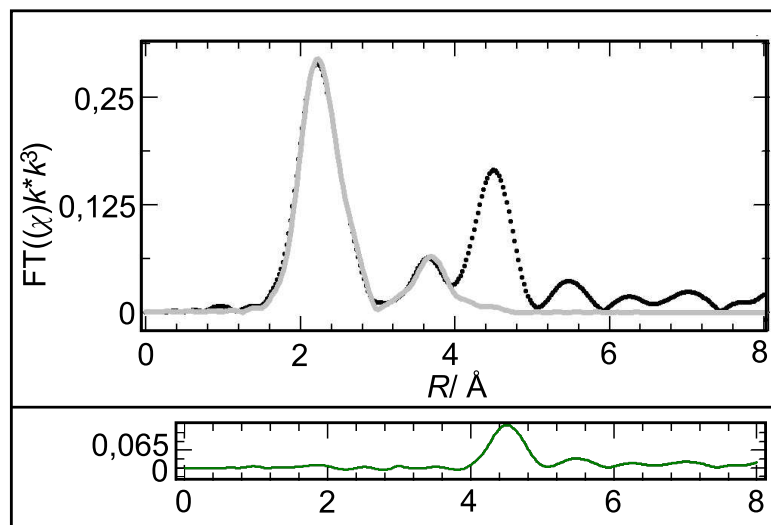


Abbildung 3.59: EXAFS-Anpassung von α -Fe (grau) an die experimentelle Kurve (schwarzgepunktet) im R -Raum mit Differenzkurve (grün)

Tabelle 3.20: Parameter der EXAFS-Anpassung von α -Fe

Kristallstrukturmodell [139]	α -Fe
Fensterfunktion, β	Bessel, 4
Fensterbereich/ Å ⁻¹	2,5-15
Anpassungsbereich/ Å	1,550-4,000
Amplitudenreduktionsfaktor	0,536(4)
Debye-Waller-Faktoren/ Å ²	0,00465(5)-0,00786(8)
E_0 -Verschiebung/ eV	7,68(4)
Anzahl freilaufender Parameter	5
Anzahl unabhängiger Parameter	21
R -Faktor	0,063
Automatisierter F -Test für jeden Fit-Parameter	i. O.
Vertrauensintervall für jeden Fit-Parameter	i. O.

3.3.5 Eisen(III)-acetylacetonat

3.3.5.1 Kristallstruktur

Die orthorhombische Struktur von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ wurde erstmalig 1967 in der Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61) ($a = 15,471 \text{ \AA}$, $b = 13,577 \text{ \AA}$, $c = 16,565 \text{ \AA}$) gelöst. [140] Die erneute röntgenographische Analyse von 1996 [141], welche aufgrund hoher R -Werte und hoher Standardabweichungen der Atomkoordinaten der früheren Untersuchung durchgeführt wurde, resultierte in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19, $a = 13,585(1) \text{ \AA}$, $b = 15,458(1) \text{ \AA}$, $c = 16,563(1) \text{ \AA}$) mit zwei kristallographisch unterschiedlichen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Aufgrund der Unklarheit bezüglich der Raumgruppe sind beide Lösungen von Stabnikov et al. [142] für die sogenannte β -Modifikation 2007 erneut geprüft worden. Deren Ergebnis ist die Untermauerung der Gruppensymmetrie $Pbca$ ($a = 15,4524(5) \text{ \AA}$, $b = 13,5876(4) \text{ \AA}$, $c = 16,5729(7) \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur und somit die Bestätigung der ersten Strukturlösung für diese Verbindung. Die Elementarzelle des $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Komplexes ist in Abb. 3.60 dargestellt.

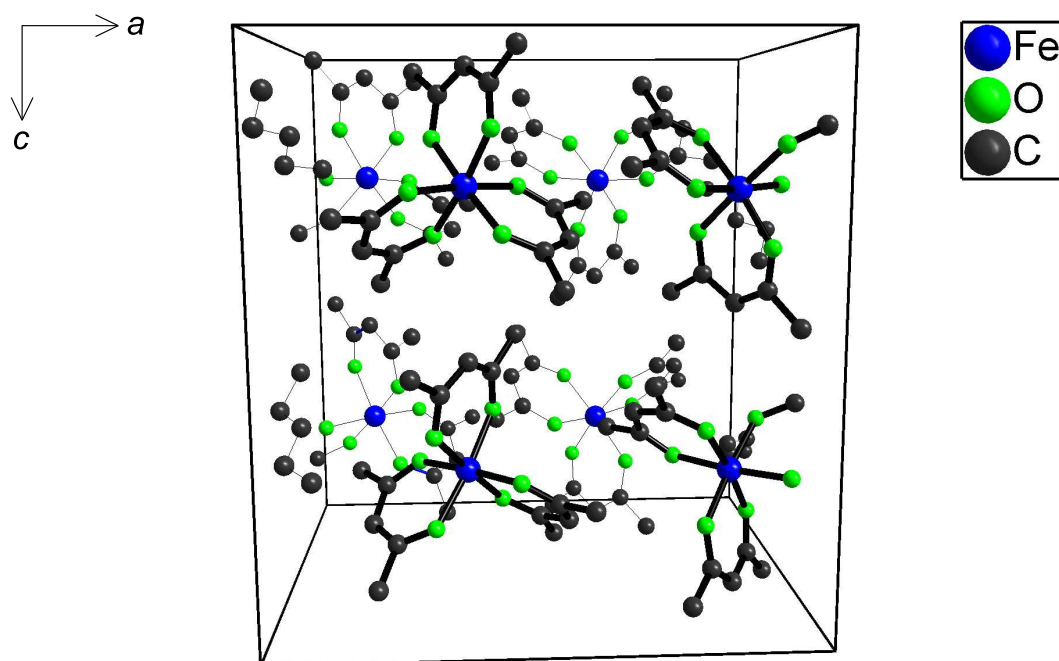


Abbildung 3.60: Elementarzelle mit acht $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Molekülen in Zentralprojektion, hervorgehoben sind die vorderen vier Moleküle durch dickere Bindungen, um die Molekülstruktur zu verdeutlichen

Die Fe-Atome sind nahezu regelmäßig oktaedrisch von O-Atomen in einem Abstand von ca. $2,0 \text{ \AA}$ und einem O-Fe-O-Chelatwinkel zwischen $86,82(8)^\circ$ - $95,41(8)^\circ$ koordiniert. Die durchschnittliche Bindungslänge beträgt $1,9901(2) \text{ \AA}$. Die Abweichung der *trans*-Winkel von 180° beträgt

nicht mehr als $6,64^\circ$. Jeweils zwei *cis*-O-Atome gehören zu einer Acetylacetonat-Einheit, so daß mit dem Zentralatom ein Sechsring ausgebildet wird. In Abb. 3.60 ist dies durch dicker gezeichnete Bindungen für die vorderen Moleküle hervorgehoben. Zwei der Sechsringe sind nicht planar. Der Winkel zwischen der Ring- und der O-Fe-O-Ebene beträgt $5,4^\circ$ bzw. $11,1^\circ$. Die O-C-, C-C_γ- und C-C_{Me}-Abstände sind 1,257(3) - 1,269(3) Å, 1,371(4) - 1,385(4) Å, 1,501(4) - 1,518(3) Å. Die isolierten Fe(acac)₃-Moleküle bilden im Kristall Schichten senkrecht zur *c*-Achse mit einem interplanaren Abstand von 8,287 Å aus. Die Fe-Atome einer Schicht sind koplanar und bilden ein fast reguläres trigonales Netz mit Fe-Fe-Entfernungen zwischen 7,558 Å und 8,103 Å. Jede Schicht befindet sich genau über der anderen mit einem Eisen-Eisen-Abstand von 8,303 Å zwischen zwei Schichten.

3.3.5.2 Charakterisierung

3.3.5.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Käuflich erworbenes Fe(acac)₃ (Fa. Aldrich, 99 %) wurde mit Mo Kα₁-Strahlung pulverdiffraktometrisch (STOE STADI P) vermessen. Das Beugungsdiagramm (schwarz) ist mit dem auf Basis des Kristallstrukturmodells [142] von Fe(acac)₃ berechneten und angepaßten Beugungsdiagramm (grün) in Abb. 3.61 zusammen mit der Differenzkurve (grau) wiedergegeben.

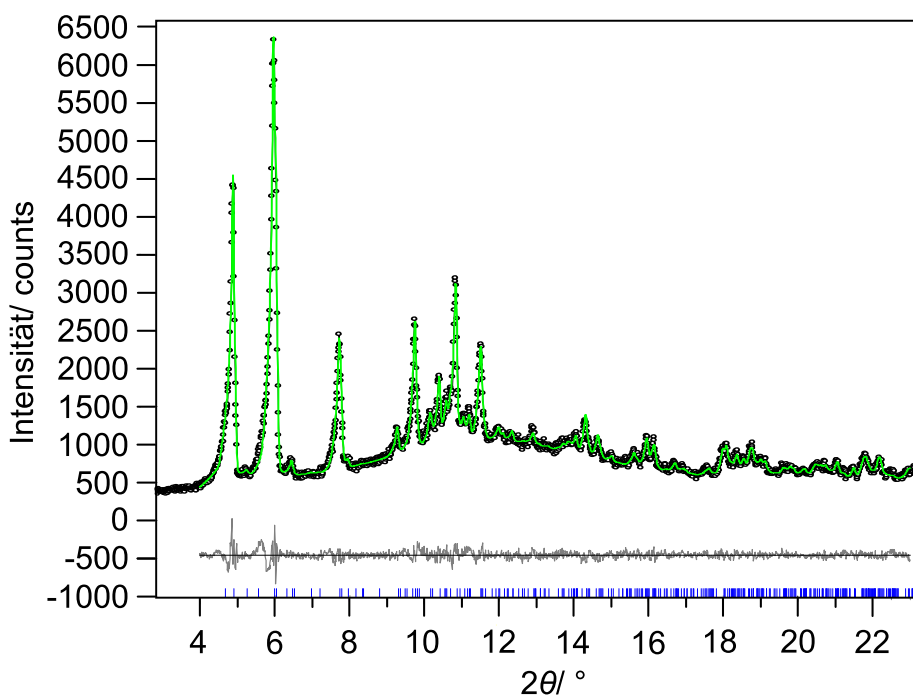


Abbildung 3.61: Ergebnis der Anpassung von Fe(acac)₃ nach der Rietveld-Methode

Es wurde eine Profilanpassung durchgeführt. Angepaßt wurden die Gitterparameter, die Profilparameter und der Untergrund. Die Atomparameter (s. [142]) wurden festgehalten. Die Hauptreflexe,

da sie bei sehr kleinen Winkeln liegen, zeigen eine deutliche Asymmetrie. Die linke Flanke ist zu kleinen 2θ -Werten hin deutlich breiter als die rechte Flanke. Diese Asymmetrie ist hauptsächlich der axialen Divergenz des Röntgenstrahls geschuldet. Eine Verbesserung der Anpassung ließ sich durch den Korrekturterm für den verwendeten linearen ortsempfindlichen Detektor erzielen. Auch mit korrigierter Asymmetrie bleibt der *GOF*-Wert größer als 1,3. Ein *GOF* von kleiner 1,3 ist nur durch Vernachlässigung der asymmetrischen Peaks erreichbar. Tabelle 3.21 führt die Meß- und die angepaßten Parameter an. Alle vorhandenen Reflexe konnten vorab mit einer Suchroutine dem $\text{Fe}(\text{acac})_3$ zugeordnet werden.

Tabelle 3.21: Parameter der Anpassung von $\text{Fe}(\text{acac})_3$

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{O}_{12}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Gitterparameter/ Å	$a = 15,470(2)$ $b = 13,599(2)$ $c = 16,589(3)$
Anzahl der Formeleinheiten (Z)	8
Volumen der Elementarzelle/ Å ³	3489,9(9)
Kristallographische Dichte/ g/cm ³	1,2638(3)
Linearer Absorptionskoeffizient 1/ cm	9,798(3)
Meßtemperatur/ K	293(2)
Verfeinerungsbereich/ °2 θ]	4-23
Wellenlänge/ Å	0,70930
Nullpunktsverschiebung	-0,023(1)
Skalierung	0,00000349(5)
Ordnung der Untergrundfunktion nach Chebychev	6
Grad der Vorzugsorientierung Spherical Harmonics	8
Profilformfunktion	Pearson VII
Anzahl der verfeinerten Parameter	37
<i>Rwp</i>	0,0478
<i>Rp</i>	0,0377
<i>GOF</i>	1,50
<i>R</i> _{BRAGG}	0,007
Durbin-Watson-Parameter	1,03

3.3.5.2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Eisen(III)-acetylacetonat wurde absorptionspektroskopisch am Hasylab/DESY im Transmissionsmodus untersucht. Wie bereits im Abschnitt 3.3.5.1 beschrieben, besetzen die Eisenabsor-

beratome genau eine kristallographische Lage. Das aus den Einkristallstrukturdaten [142] berechnete Spektrum wurde für die erste und zweite Koordinatonsphäre an die experimentellen Daten angepaßt. Zum Hauptmaximum bei ca. 2 Å tragen zwölf O-Atome bei. Das weiter entfernte zweite Maximum bei ca. 3 Å wird durch die Einfachrückstreuungen an den zwölf benachbarten C-Atomen sowie durch Mehrfachstreuungen zwischen Fe-, C- und O-Atomen verursacht. Eine gute Anpassung für die erste und zweite Schale wurde im *R*-Raum durch die Verfeinerung der Debye-Waller-Faktoren (s. Tabelle 3.22) erreicht. Die angepaßte Einhüllende der Fourier-Transformierten (grau), die experimentelle Kurve (schwarz) und die Differenz aus beiden Kurven sind in Abb. 3.62 wiedergegeben.

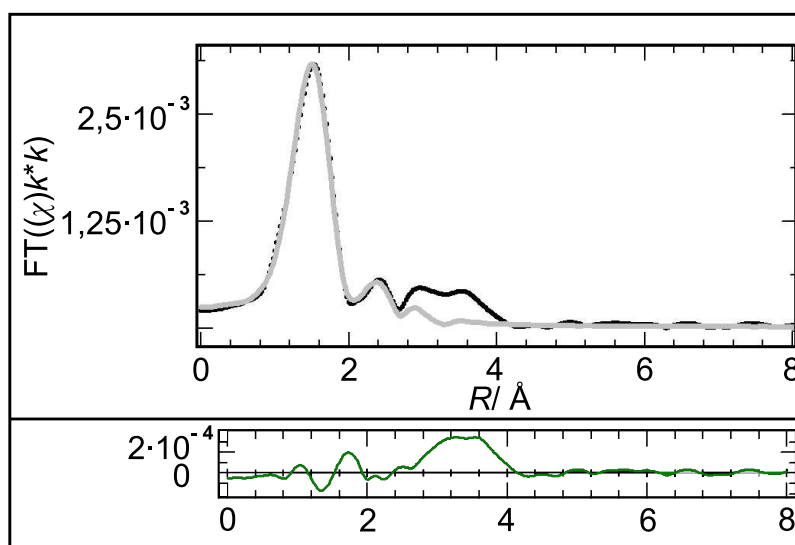


Abbildung 3.62: Ergebnis der Anpassung von $\text{Fe}(\text{acac})_3$, schwarz: Meßdaten, grau: angepasste Daten, grün: Differenzkurve

Tabelle 3.22: Parameter der EXAFS-Anpassung für $\text{Fe}(\text{acac})_3$

Kristallstrukturmodell [142]	$\text{Fe}(\text{acac})_3$
Fensterfunktion, β	Bessel, 5
Fensterbereich/ \AA^{-1}	2,5-13
Anpassungsbereich/ \AA	0,9-2,6
Amplitudenreduktionsfaktor	1,1(2)
Debye-Waller-Faktoren/ \AA^2	0,005(2)
Anzahl freilaufender Parameter	2
Anzahl unabhängiger Parameter	13
<i>R</i> -Faktor	0,067
Automatisierter <i>F</i> -Test für jeden Fit-Parameter	i. O.
Vertrauensintervall für jeden Fit-Parameter	i. O.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Darstellung von Nanopartikeln im System Eisen-Bor wurde in dieser Arbeit die aus der Literatur bekannte naßchemische Borhydridreaktion eingesetzt. Speziell die von Glavee et al. [22] publizierte Synthese in Diethylenglycoldimethylether als Reaktionsmedium und unter Schutzgasbedingungen wurde hinsichtlich mehrerer Reaktionsparameter, darunter Ausgangsstoffe, Lösungsmittel und Temperatur, modifiziert. Die Reaktionsprodukte fielen in Form von schwarzen Niederschlägen an, welche im getrockneten Zustand pyrophor sind. Mit den Produkten aus der Umsetzung von Lithiumborhydrid mit Eisenbromid in Diethylenglycoldibutylether wurden Serien von thermischen Behandlungsversuchen durchgeführt. Die Präzipitate und die Produkte aus den thermischen Versuchsreihen wurden diffraktometrisch, spektroskopisch, elektronenmikroskopisch, magnetisch und thermoanalytisch untersucht.

Das Präzipitat ist amorph. Eine Beugung von Röntgen- oder Elektronenstrahlen findet nicht statt. Es besteht aus agglomerierten Nanopartikeln, wie im Transmissionselektronenmikroskop zu erkennen war. Die Nahordnung in den Partikeln wurde mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie, hierbei sowohl der XANES- als auch der EXAFS-Bereich, analysiert. Das Präzipitat weist eine nur minimale strukturelle Ordnung, die der lokalen Anordnung der Fe- und B-Atome im β -FeB sehr ähnlich ist, auf. Sie ist auf die ersten beiden Koordinationsschalen, die B-Schale und die etwas weiter entfernte Fe-Schale begrenzt. Ab einer Wärmebehandlungstemperatur des Präzipitats von 450 °C ist eine Zunahme der kristallinen Ordnung, jedoch nur auf der atomaren Längenskala, meßbar (XAFS). Mit steigender Tempertemperatur der Präzipitate bis 1050 °C bildet sich eine Fernordnung aus, die diffraktometrisch sowohl mit Röntgen- als auch mit Elektronenstrahlen anhand der Bildung und der Abnahme der Breite von Reflexen verfolgbar ist. Diese Kristallisationsvorgänge wurden mit exothermen Prozessen, die mit der dynamischen Differenzkalorimetrie in den Proben A, A1, B und E detektiert wurden, in Verbindung gebracht. Das Röntgenbeugungsmuster von der bei 1050 °C behandelten Probe entspricht qualitativ dem experimentellen Muster von in der Literatur bekanntem α -FeB. Ebenfalls α -FeB sehr ähnlich ist das im Transmissionselektronenmikroskop aufgenommene Elektronenbeugungsbild von Probe E (1050 °C). Die Nahordnung andererseits, die hier mittels XAFS untersucht wurde, stimmt mit der Struktur vom β -FeB überein. In den thermisch behandelten Präzipitaten sind die Elemente Eisen und Bor neben Kohlenstoff, Sauerstoff und selten sehr wenig Brom enthalten (Röntgenspektroskopie, Elektronenenergieverlustspektroskopie). Quantitativ wurde in dem bei 450 °C behandelten Niederschlag mittels Atomemissionsspektroskopie ein molarer Überschuß an Bor im Vergleich zum Eisen und weniger als ein halbes Gewichtsprozent Lithium bestimmt. Das Elektronenenergieverlustspektrum im Nahbereich der Bor-K-Ionisationskante vom bei 400 °C thermisch behandelten Präzipitat weist sowohl Ähnlichkeiten mit Spektren sehr kleiner Partikel allgemein als auch mit FeBO_3 auf. Der Einfluß

von Sauerstoff aus der Umgebung auf die sehr luftempfindliche Probe war hierbei wahrscheinlich. Die Primärteilchen in den Niederschlägen sind bis zu einer Temperaturnote von 750 °C kleiner als 25 nm, wie anhand der Reflexbreiten mit der Scherrer-Gleichung berechnet und unter dem Elektronenmikroskop abgeschätzt wurde. Das magnetische Verhalten von thermisch behandelten Proben aus den Versuchsreihen B (450 °C), C (550 °C), D (750 °C), E (1050 °C) und I (1500 °C) wurde im SQUID-Magnetometer gemessen. Alle untersuchten Proben sind bei sehr tiefer Temperatur (5 K) ferromagnetisch. Tendenziell nimmt die Koerzitivkraft von Partikeln der Proben B über C nach D zu. Im Gegensatz dazu zeigen bei einer Meßtemperatur von ca. 25 °C Partikel, die bei 450 °C und 550 °C getempert wurden, superparamagnetisches und die bei 750 °C wärmebehandelt wurden, nahezu superparamagnetisches Verhalten. Die Übergangstemperatur T_B zwischen den beiden Zuständen, superpara- und ferromagnetisch, wurde in ZFC/FC-Messungen für Proben aus den Temperserien B, C und D bestimmt. Der erhaltene Wert von T_B ist abhängig von der Wärmebehandlungstemperatur der Präzipitate und steigt mit dieser an.

Die wiederholte Behandlung von Probe E bei 1050 °C führte zu keiner sichtbaren Veränderung im Röntgenpulverdiffraktogramm. Dagegen liegt nach dem Erhitzen von Probe E bei 1500 °C (Hochfrequenzinduktionsofen) oder bei ungefähr 3000 °C (Lichtbogenofen) die β -Form des Borids vor. Die bei der gleichen Temperatur (1500 °C) behandelte röntgenamorphe Probe A1 (300 °C) besteht ebenfalls aus kristallinem β -FeB.

Aufgrund der unterschiedlichen Modelle, die für die Kristallstruktur von α -FeB veröffentlicht wurden, sind eigene Anstrengungen unternommen worden, einen Erklärungsansatz für ein Strukturmodell zu finden. Hierzu wurden Simulationen von Röntgenbeugungsdiagrammen berechnet. Als Startmodell war die β -FeB-Struktur gewählt worden. In den Berechnungen sind die Größen der kristallinen Domänen jeweils in den Proben B (450 °C) und E (1050 °C) variiert worden. Die Simulationen ergaben eine relative Übereinstimmung mit den experimentellen Diffraktogrammen. Bei Probe B war dies die Simulation basierend auf einer durchschnittlich sehr kleinen Domäne bestehend aus wenigen Elementarzellen und einer längeren Ausdehnung entlang der kristallographischen b - gegenüber der a - und der c -Achse. Für Probe E wurden zwei unterschiedliche Diffraktogramme simuliert, die auf verschiedenen bevorzugten Ausdehnungsrichtungen der kristallinen Bereiche mit β -FeB-Struktur fundieren. Eine Kombination aus beiden Typen von Domänengrößen würde zu einer besseren Übereinstimmung führen und die experimentellen Reflexe von Probe E qualitativ wiedergeben.

Die sehr hohe Luftempfindlichkeit und dadurch bedingte Reaktivität des Präzipitats und der bis zu einer Temperatur von 425 °C thermisch behandelten Produkte ist ein Problem bei vielen Charakterisierungsmethoden und bei der Weiterentwicklung der Nanopartikel. Es könnte in weiteren Schritten durch den Einsatz von Stabilisatoren versucht werden, die Empfindlichkeit der Nanopartikel zu verringern. Die Wirkung der Stabilisatoren könnte im Transmissionselektronen-

mikroskop und mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht werden. Sinnvoll wäre ein Stabilisator der zusätzlich noch die Agglomeration verhindert. Dabei wären sogar Studien zu Größenverteilungen möglich. Für die thermisch behandelten Partikel wäre ein Einsatz in Kompositmaterialien denkbar. Sowohl von derartigen eisenboridhaltigen Kompositmaterialien als auch von reinem α -FeB (Probe E) wäre die Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften wünschenswert.

5 Anhang

5.1 EXAFS-Anpassung von Probe E - an Luft präpariert

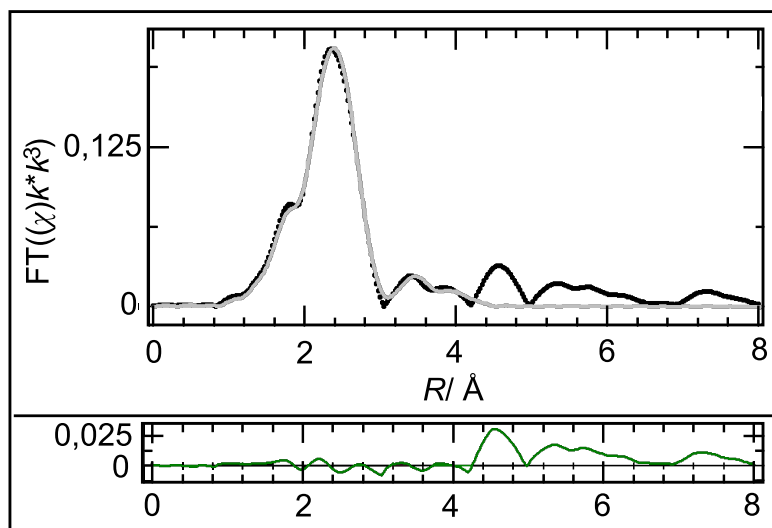


Abbildung 5.1: Einhüllende der Fourier-Transformierten (schwarz gepunktet) und EXAFS-Anpassung (grau) von Probe E mit Differenzkurve (grün).

Tabelle 5.1: Struktur- und Anpassungsparameter

Kristallstrukturmodell [7]	β -FeB
Fensterfunktion, β	Bessel, 4
Fensterbereich/ \AA^{-1}	2,5-13
Anpassungsbereich/ \AA	1,355-4,100
Amplitudenreduktionsfaktor	0,755(3)
Debye-Waller-Faktoren/ \AA^2	0,00562(2)
E_0 -Verschiebung/ eV	7,27(2)
Anzahl freilaufender Parameter	3
Anzahl unabhängiger Parameter	20
R -Faktor	0,052
Automatisierter F -Test für jeden Fit-Parameter	i. O.
Vertrauensintervall für jeden Fit-Parameter	i. O.

Literaturverzeichnis

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, **1990**.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., Berlin [u. a.] : Walter de Gruyter, **2011**.
- [3] F. H. Sanchez, J. I. Budnick, Y. D. Zhang, W. A. Hines, M. Choi, R. Hasegawa, *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 4738.
- [4] B. Callmer, T. Lundstroem, *J. Solid State Chem.*, **1976**, 17, 165.
- [5] T. Bjurström, H. Arnfelt, *Z. Phys. Chem. B*, **1929**, 4, 469.
- [6] F. Wever, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1930**, 192, 317.
- [7] C. Kapfenberger, B. Albert, R. Pöttgen, H. Huppertz, *Z. Kristallogr.*, **2006**, 221, 477.
- [8] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature*, **2001**, 410, 63.
- [9] A. Feltz, *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, **1993**.
- [10] K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa, T. Masumoto, *Solid State Commun.*, **1977**, 23, 955.
- [11] R. Ray, R. Hasegawa, C.-P. Chou, L. A. Davis, *Scr. Metall.*, **1977**, 11, 973.
- [12] U. Herold, U. Köster, *Z. Metallkd.*, **1978**, 69, 326.
- [13] C. L. Chien, K. M. Unruh, *Phys. Rev. B*, **1982**, 25, 5790.
- [14] W. Hoving, F. van der Woude, K. H. J. Buschow, I. Vincze, *J. Non-Cryst. Solids*, **1984**, 6162, 421.
- [15] S. Ohnuma, Y. Nakanouchi, C. D. Graham, T. Masumoto, *IEEE Trans. Magn.*, **1985**, MAG-21, 2038.
- [16] J. Jing, A. Calka, S. J. Campbell, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1991**, 3, 7413.
- [17] G. Schmid (Hrsg.), *Nanoparticles: From Theory to Application*, 2. Aufl., Weinheim : Wiley-VCH Verlag, **2010**.
- [18] K. L. Mittal (Hrsg.), D. O. Shah (Hrsg.), *Surfactants in Solution*, volume 11, New York : Plenum Press, **1991**.
- [19] S. Linderöth, S. Mørup, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 69, 5256.

-
- [20] E. Lugowska, I. D. Brindle, *Analyst*, **1997**, *122*, 1559.
- [21] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. E. Gilbreath, H. R. Hoekstra, E. K. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 215.
- [22] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 28.
- [23] A. Corrias, G. Ennas, A. Musinu, G. Marongiu, G. Paschina, *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 1722.
- [24] L. Fernández-Barquin, A. Yedra, S. N. Kaul, M. L. Fdez-Gubieda, J. F. W. Mosselmans, Q. A. Pankhurst, *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**, *353*, 733.
- [25] L. Wang, Z. C. Tan, S. H. Meng, D. B. Liang, S. J. Ji, Z. K. Hei, *J. Therm. Anal. Cal.*, **2001**, *66*, 409.
- [26] V. G. DeResende, G. M. DaCosta, E. DeGrave, L. Datas, *J. Mater. Sci.*, **2006**, *41*, 6843.
- [27] J. Rivas, M. A. L. Quintela, M. G. Bonome, R. J. Duro, J. M. Greneche, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1993**, *122*, 1.
- [28] S. Linderöth, S. Mørup, A. Meagher, J. Larsen, M. D. Bentzon, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1989**, *81*, 138.
- [29] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Aufl., München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2006**.
- [30] A. Lu, E. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.*, **2007**, *119*, 1242.
- [31] D. F. Shriver, M. A. Drezzdon, *The manipulation of air-sensitive compounds*, New York : John Wiley and Sons Inc., **1986**.
- [32] G. Benkowsky, *Induktionserwärmung: Härten, Glühen, Schmelzen, Löten, Schweißen*, 5. Aufl., Berlin : Verlag Technik, **1990**.
- [33] R. Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie: rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, 2. Aufl., Berlin [u. a.] : Springer-Verlag, **2003**.
- [34] *STOE & Cie GmbH, WinXPOW*, Darmstadt, Germany, **2001**.
- [35] International Centre for Diffraction Data (ICDD), *PDF-2*, **2010**.
- [36] K. Brandenburg, H. Putz, *Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany.
- [37] *Bruker AXS (2008): TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data*, Karlsruhe, Germany.
- [38] A. Kern, *Hochtemperatur-Rietveldanalysen: Möglichkeiten und Grenzen*, Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen, Band 89, Dissertation, **1998**.
-

-
- [39] M. Järvinen, *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 525.
- [40] *Bruker AXS (2000): TOPAS V2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data*, Karlsruhe, Germany, User's manual.
- [41] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1918**, 2, 98.
- [42] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1942**, 38, 313.
- [43] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Berlin [u. a.] : Springer-Verlag, **1986**.
- [44] R. de L. Kronig, *Z. Phys.*, **1931**, 70, 317.
- [45] R. de L. Kronig, *Z. Phys.*, **1932**, 75, 468.
- [46] E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **1974**, 10, 3027.
- [47] F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **1975**, 11, 4825.
- [48] C. A. Ashley, S. Doniach, *Phys. Rev. B*, **1975**, 11, 1279.
- [49] P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev. B*, **1975**, 11, 2795.
- [50] P. A. Lee, B. K. Teo, A. L. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 3856.
- [51] P. L. Lee, F. Boehm, P. Vogel, *Phys. Lett. A*, **1977**, 63, 251.
- [52] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C*, **1984**, 17, 143.
- [53] J. J. Rehr, R. C. Albers, C. R. Natoli, E. A. Stern, *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 4350.
- [54] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Phys. Rev. B*, **1990**, 41, 8139.
- [55] J. Mustre, Y. Yacoby, E. A. Stern, J. J. Rehr, *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 10843.
- [56] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, **2000**, 72, 621.
- [57] D. C. Koningsberger (Hrsg.), R. Prins (Hrsg.), *X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, New York : Wiley, **1988**.
- [58] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, 3. Aufl., Weinheim : Wiley-VCH Verlag, **2007**.
- [59] P. Behrens, *Trends Anal. Chem.*, **1992**, 11, 237.
- [60] J. J. Rehr, A. L. Ankudinov, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 131.
- [61] T. Ressler, *J. Synchrotron Rad.*, **1998**, 5, 118.
- [62] B. Ravel, *J. Synchrotron Rad.*, **2001**, 8, 314.

-
- [63] T. Ressler, *WinXAS Version 3.x Manual*, **2004**.
- [64] K. V. Klementiev, *XAFSmass*, *freeware:www.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/xafsmass.html*.
- [65] S. L. Flegler, J. W. Heckmann Jr, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Heidelberg [u. a.] : Spektrum Akademischer Verlag, **1995**.
- [66] C. Colliex, *Elektronenmikroskopie*, Stuttgart : Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, **2008**.
- [67] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, Stuttgart : B. G. Teubner, **1997**.
- [68] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 2. Aufl., New York : Plenum Press, **1996**.
- [69] G. Cliff, G. W. Lorimer, *J. Microsc.*, **1975**, 103, 203.
- [70] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Berlin [u. a.] : Springer-Verlag, **1996**.
- [71] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, Stuttgart [u. a.] : Georg Thieme Verlag, **1995**.
- [72] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Berlin [u. a.] : Springer-Verlag, **1989**.
- [73] R. Riesen, G. Widmann, *Thermoanalyse*, Heidelberg : Dr. Alfred Hüthig Verlag, **1984**.
- [74] S. L. Boersma, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1955**, 38, 281.
- [75] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Aufl., München : Carl Hanser Verlag, **2003**.
- [76] H. Lueken, *Magnetochemie*, Stuttgart [u. a.] : B. G. Teubner, **1999**.
- [77] P. Curie, *Ann. Chim. Phys*, 7^e série, **1895**, 5, 289.
- [78] W. Heisenberg, *Z. Phys.*, **1928**, 49, 619.
- [79] K. J. Klabunde (Hrsg.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, New York [u. a.] : John Wiley Sons Inc., **2001**.
- [80] Y. Liu (Hrsg.), D. J. Sellmyer (Hrsg.), D. Shindo (Hrsg.), *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, New York : Springer Science+Business Media, Inc., **2006**.
- [81] C. Enss, S. Hunklinger, *Tieftemperaturphysik*, Berlin [u. a.] : Springer-Verlag, **2000**.
- [82] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, I. Sheft, D. M. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 192.

-
- [83] A. L. Oppegard, F. J. Darnell, H. C. Miller, *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32, 184S.
- [84] J. van Wonerghem, S. Mørup, C. J. W. Koch, S. W. Charles, S. Wells, *Nature*, **1986**, 322, 622.
- [85] D. Buchkov, S. Nikolov, I. Dragieva, M. Slavcheva, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1986**, 62, 87.
- [86] S. Mørup, J. van Wonerghem, A. Meagher, C. J. W. Koch, *IEEE Trans. Magn.*, **1987**, MAG-23, 2978.
- [87] A. Corrias, G. Licheri, G. Marongiu, G. Paschina, *J. Non.-Cryst. Solids*, **1988**, 106, 73.
- [88] S. Linderorth, S. Mørup, C. J. W. Koch, S. Wells, S. W. Charles, J. van Wonerghem, *J. Phys.*, **1988**, 12, C8.
- [89] J. Jiang, I. D. U. Gonser, J. Weissmüller, *J. Non-Cryst. Solids*, **1990**, 116, 247.
- [90] S. Wells, S. W. Charles, S. Mørup, S. Linderorth, J. van Wonerghem, J. Larsen, M. B. Madsen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1989**, 1, 8199.
- [91] S. Linderorth, S. Mørup, *J. Appl. Phys.*, **1990**, 67, 4472.
- [92] M. Ghafari, J. Saida, Y. Nakamura, *Hyperfine Interact.*, **1991**, 69, 595.
- [93] A. Corrias, G. Ennas, G. Licheri, G. Marongiu, G. Paschina, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 363.
- [94] G. W. Schaeffer, J. S. Roscoe, A. C. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 729.
- [95] C. Wang, C. H. Bartholomew, *Appl. Catal.*, **1990**, 62, 221.
- [96] Y. P. Wang, Y. J. Wang, Q. L. Ren, L. Li, L. F. Jiao, D. W. Song, G. Liu, Y. Han, *Fuel Cells*, **2010**, 10, 132.
- [97] *Sicherheitsdatenblatt von Diethylenglycoldibutylether zur Synthese (Art.-Nr. 802933) gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006*, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland, Überarbeitet am 25.05.2011.
- [98] *Sicherheitsdatenblatt von Diethylenglycoldimethylether (Art.-Nr. 125852500) gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006*, Acros Organics BVBA, Geel, Belgien, Überarbeitet am 09.11.2010.
- [99] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, **1955**, 4(539), 3.
- [100] *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.*, **1985**, 25, 72.
- [101] R. Fruchart, *Ann. Chim. (Paris)*, **1959**, 4, 1247.
- [102] B. Hallemans, P. Wollants, J. R. Roos, *Z. Metallkd.*, **1994**, 85, 676.

-
- [103] D. Fofanov, Dissertation, Universität Hamburg, **2006**.
- [104] M. L. Fdez-Gubieda, A. Garcia-Arribas, J. M. Barandiarán, R. L. Antón, I. Orue, P. Gorria, S. Pizzini, A. Fontaine, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 5746.
- [105] G. Bunker, Dissertation, University of Washington, **1984**.
- [106] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7565.
- [107] D. Bazin, J. J. Rehr, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 12398.
- [108] W. T. Elam, B. D. Ravel, J. R. Sieber, *Radiat. Phys. Chem.*, **2002**, 63, 121.
- [109] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **2005**, 12:4, 537.
- [110] B. V. Devener, J. P. L. Perez, J. Jankovich, S. L. Anderson, *Energy Fuels*, **2009**, 23, 6111.
- [111] K. Hofmann, Dissertation, Universität Gießen, **2000**.
- [112] H. Sauer, R. Brydson, P. N. Rowley, W. Engel, J. M. Thomas, *Ultramicroscopy*, **1993**, 49, 198.
- [113] N. Jiang, J. Silcox, *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 342, 12.
- [114] P. K. Liao, K. E. Spear, *Boron-Iron*, ASM International Alloy Phase Diagrams, **1996**.
- [115] L. Yiping, G. C. Hadjipanayis, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, A. Simopoulos, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, 164, 357.
- [116] Z. Hu, Y. Fan, Y. Chen, *Mater. Sci. Eng.*, **1994**, B25, 193.
- [117] A. Inoue, J. Saida, T. Masumoto, *Metall. Trans. A*, **1988**, 19, 2315.
- [118] H. Okumura, K. N. Ishihara, P. H. Shingu, *J. Mater. Sci.*, **1992**, 27, 153.
- [119] J. P. Vidal, G. Vidal-Valat, *Acta Cryst. B*, **1986**, 42, 131.
- [120] H. Kohlmann, N. Kurtzemann, R. Weihrich, T. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 2399.
- [121] V. A. Barinov, G. A. Dorofeev, E. P. E. L. V. Ovechkin, A. Ermakov, *Phys. Status Solidi A*, **1991**, 123, 527.
- [122] T. Kanaizuka, *J. Solid State Chem.*, **1982**, 41, 195.
- [123] V. A. Tsurin, Y. E. Turkhan, V. A. Kazantsev, V. V. Fedorenko, S. I. Novikov, V. A. Barinov, V. Surikov, G. Dorofeev, *Phys. Met. Metallogr.*, **2003**, 96, 36.
- [124] T. Kanaizuka, *Phys. Status Solidi A*, **1982**, 69, 739.

-
- [125] C. Fetzer, L. Gránásy, T. Kemény, E. Kótai, M. Tegze, I. Vincze, *Phys. Rev. B*, **1990**, 42, 548.
- [126] Z. Hu, Y. Fan, Y. Chen, *Appl. Phys. A*, **1999**, 68, 225.
- [127] D. B. DeYoung, R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 1726.
- [128] D. Hohnke, E. Parthé, *Acta Cryst.*, **1966**, 20, 572.
- [129] W. Harms, V. Mihajlov, M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch.*, **2009**, 64b, 1127.
- [130] T. Proffen, R. Neder, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 171.
- [131] L. G. Voroshnin, L. S. Lyakhovich, G. G. Panich, G. F. Protasevich, *Metal. i Term. Obrabotka Metal.*, **1970**, 9, 14.
- [132] K. A. Murphy, N. Hershkowitz, *Phys. Rev. B*, **1973**, 7, 23.
- [133] M. Mir, J. Janczakb, Y. P. Mascarenhas, *J. Appl. Cryst.*, **2006**, 39, 42.
- [134] R. Diehl, *Solid State Commun.*, **1975**, 17, 743.
- [135] J. S. Swinnea, H. Steinfink, *Am. Mineral.*, **1983**, 68, 827.
- [136] H. Makram, L. Tournon, J. Loriers, *J. Cryst. Growth*, **1972**, 13/14, 585.
- [137] E. N. Maslen, V. A. Strel'tsov, N. R. Strel'tsova, N. Ishizawa, *Acta Cryst. B*, **1994**, 50, 435.
- [138] H.-S. Shin, S.-J. Kwon, *Yoop Hakoechi*, **1993**, 30, 499.
- [139] A. W. Hull, *Phys. Rev.*, **1917**, 10, 661.
- [140] J. Iball, C. H. Morgan, *Acta Cryst.*, **1967**, 23, 239.
- [141] M. Kabak, E. Elmali, S. Ozbey, O. Atakol, A. Kenar, *Z. Kristallogr.*, **1996**, 211, 881.
- [142] P. A. Stabnikov, N. V. Pervukhina, I. A. Baidina, L. A. Sheludyakova, S. V. Borisov, *J. Struct. Chem.*, **2007**, 48, 186.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema einer Schutzgasanlage	5
2.2	Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenen	7
2.3	Schematische Darstellung der Größenbegriffe a) Partikel- bzw. Korngröße, b) Kristallgröße, c) Kristallitgröße, d) Domänengröße. (aus TOPAS 2.0 Handbuch [40])	10
2.4	$B(H)$ - und $J_p(H)$ -Kurven eines ferromagnetischen Materials (nach Lucken [76])	26
3.1	Beugungsdiagramm (Co $K\alpha_1$ -Strahlung) von einem thermisch behandelten Produkt (schwarz) der Umsetzung von Lithiumborhydrid mit Eisen(III)-acetylacetonat, unterlegt mit Reflexen aus der PDF-Datenbank [35] von Fe_3C (blau) und α -Fe (rot)	34
3.2	Beispielhafte Diffraktogramme (gegeneinander versetzt zur besseren Übersicht) von Produkten aus den Versuchsreihen A, B, C, D und E	36
3.3	Beugungsdiagramme (gegeneinander versetzt zur besseren Übersicht) von thermisch behandelten Produkten der Versuchsreihen E (oben) und F beispielhaft anhand jeweils einer Probe dargestellt	36
3.4	Pulverdiffraktogramme (blau) von der Standardreferenzsubstanz Si (oben), nanoskaligem Fe_3O_4 (Mitte), Probe D und den angepassten Linienprofilen (orange) einschließlich Untergrund (hellblau) und Differenzkurven (schwarz); die Einsätze geben jeweils einen stark vergrößerten Reflex wieder	38
3.5	Pulverdiffraktogramm und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem β -FeB-Strukturmodell [7] von Probe F, schwarz: gemessen (mit Mo $K\alpha_1$ -Strahlung), grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von β -FeB	39
3.6	Pulverdiffraktogramm und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem β -FeB-Strukturmodell [7] von Probe G, schwarz: gemessen (mit Mo $K\alpha_1$ -Strahlung), grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von β -FeB	40
3.7	Pulverdiffraktogramm und Anpassung nach der Rietveld-Methode, basierend auf dem β -FeB-Strukturmodell [7] von Probe I, schwarz: gemessen (mit Mo $K\alpha_1$ -Strahlung), grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexlagen von β -FeB	40
3.8	Von oben nach unten: Vergleich von $\chi(k)$ des Präzipitats (Probe A) mit $\chi(k)$ von den kristallinen Referenzmaterialien α -Fe, $FeBr_2$, α - Fe_2O_3 , Fe_3BO_5 , $FeBO_3$ [103] und Fe_2B (zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt)	43

3.9	Links: Reduzierte EXAFS-Signale (von oben nach unten) von den Proben A, B, E und kristallinem β -FeB; Rechts: Einhüllende der Fourier-Transformierten (gepunktete schwarze Linien) der experimentellen Daten (von oben nach unten) von den Proben A, B, E und β -FeB und zugehörige EXAFS-Anpassungen (durchgezogene graue Linien). Schematische Zeichnungen zeigen die jeweiligen Koordinationssphären inklusive der für die Anpassung benutzten Streupfade sowie die Struktur von β -FeB mit Elementarzelle (unten).	45
3.10	Ergebnis der Anpassung (graue Kurve) von β -FeB an die jeweilige Einhüllende der Fourier-Transformierten (schwarze Kurve) einschließlich der Differenzkurve (grün) von den Proben: A1 (oben), A2 (mittig) und A4 (unten)	46
3.11	Einhüllende der Fourier-Transformierten (schwarz gepunktet) von Probe E mit EXAFS-Anpassung (grau) und Differenzkurve (grün)	48
3.12	Ausschnitt der Struktur von β -FeB mit Streuatomen (blau: Fe, rot: B) und Elementarzelle, die Linien repräsentieren die Streupfade der ersten (Fe-B) und der zweiten (Fe-Fe) Koordinationsschale	48
3.13	Feinstrukturen von den Proben (von unten nach oben) A (Präzipitat), A1 (300 °C), A3 (380 °C), A4 (400 °C), A5 (425 °C), B (450 °C), C1 (600 °C), D (750 °C), E (1050 °C), β -FeB zerkleinert in der Kugelmühle, β -FeB zerkleinert im Mörser . . .	50
3.14	Experimentelle (durchgezogene Linien) und berechnete (gestrichelte und gepunktete Linien) Feinstrukturen der Proben E (oben) und A (unten)	51
3.15	Beide TEM-Aufnahmen zeigen die im Präzipitat vorliegenden agglomerierten Nanopartikel (Gerät: JEM 2200 FS, Fa. JEOL, Standort: Universität Hamburg)	54
3.16	Bild A und Bild B zeigen die nanopartikuläre Probe B mit Netzebenen und zugehöriges kleines Bild zeigt die FFT-Aufnahme der Netzebenen (Gerät: JEM 2200 FS, Fa. JEOL, Standort: Universität Hamburg)	55
3.17	TEM-Bilder von Probe B (oben und unten) und Nanoteilchen mit Netzebenen (nur oben) (Gerät: CM300 UT, Fa. Philips, Standort: Universität Hamburg)	56
3.18	TEM-Aufnahmen von thermisch behandelten Proben B (450 °C), C (550 °C), D (750 °C) und E (1050 °C) (Gerät: Tecnai G2 Sphera, Fa. FEI, Standort: University of California, Santa Barbara, USA)	57
3.19	Elektronenbeugungsbilder von thermisch behandelten Proben bei 450 °C (B), 550 °C (C), 750 °C (D) und 1050 °C (E); zusätzlich ist eine aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm von Probe E berechnete Debye-Scherrer-Aufnahme eingefügt (Gerät: Tecnai G2 Sphera, Fa. FEI, Standort: University of California, Santa Barbara, USA)	58
3.20	Von unten nach oben: Elektronenenergieverlustpektren von den Proben A (Präzipitat), A4 (400 °C) und C (550 °C) und zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt aufgetragen	59

3.21	ELNES der Bor K-Kante von β -FeB (links oben), von der Probe A4 (rechts oben), Fe ₂ B [103] (links unten) und FeBO ₃ [103] (rechts unten); jeweils an vier Probenstellen gemessen	61
3.22	ELNES der B _K -Ionisationskante von α - (unten), β - rhomboedrischem (oben) und amorphem Bor (Mitte) [111]	62
3.23	SEM-Aufnahmen von den thermisch behandelten Produkten B, C, D und E (im Uhrzeigersinn links unten beginnend)	63
3.24	Thermogramm von Probe A1, Heizkurven sind in rot und Abkühlkurven in blau dargestellt	65
3.25	Mit Co K α_1 -Strahlung gemessenes Diffraktogramm vom Rückstand der Probe A1 nach der DTA/TG; Reflexe von α -Fe (rot), Fe ₂ B (blau) und β -FeB (hellblau) aus der PDF-Datenbank [35] sind untergelegt	65
3.26	Von unten nach oben: Thermogramme von den Proben A, A1, B und E; erster Zyklus entspricht den schwarzen, zweiter Zyklus den hellblauen Kurven; Aufheizen ist als durchgehende und Abkühlen als gestrichelte Linie dargestellt	68
3.27	Mit Mo K α -Strahlung nach der DSC gemessene Diffraktogramme von den Proben A (Präzipitat) (rot), A1 (300 °C) (blau), B (450 °C) (magenta) und E (1050 °C) (schwarz), die zur besseren Übersicht leicht versetzt sind	69
3.28	Mit Co K α -Strahlung gemessene, temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktogramme, die zur besseren Übersicht leicht versetzt sind	70
3.29	<i>In situ</i> DSC-Thermogramme von den Proben A1 (300 °C) (oben) und B (450 °C) (unten); erster Zyklus (schwarz) und zweiter Zyklus (magenta) starten bei ca. 20 °C	72
3.30	Diffraktogramme von den Proben A1 (schwarz) und B (blau) nach der DSC	73
3.31	Magnetisierungskurven von jeweils drei Chargen der Probe B (450 °C): (a) gemessen bei 5 K, (b) gemessen bei 300 K und 500 K (zwei Chargen) und der Probe E (1050 °C): (c) gemessen bei 5 K, (d) gemessen bei 300 K	75
3.32	Vergleich der Magnetisierungskurven der Proben B, C, D und I, die bei (a) 300 K und (b) 5 K gemessen und zur besseren Übersicht gegeneinander versetzt wurden	76
3.33	ZFC/FC-Kurven von den Proben B, C, D und I	77
3.34	TEM-Aufnahme von Probe E mit Netzebenen, Kleines Bild: Vergrößerter Ausschnitt aus dem nanokristallinen Bereich mit beschriftetem Netzebenenabstand von 2,18 Å (Gerät: Tecnai F2 Sphera, Fa. FEI, Standort: University of California, Santa Barbara, USA)	79
3.35	Mit Co K α_1 /K α_2 -Strahlung gemessenes Diffraktogramm (rot) unterlegt mit dem aus 40 x 40 x 40 Elementarzellen berechneten Diffraktogramm (blau) von β -FeB	80
3.36	Von oben nach unten: Experimentelles Diffraktogramm (Co K α_1 -Strahlung) von Probe B (grün), unterlegt mit den aus 3 x 12 x 3, 3 x 3 x 3 und 12 x 12 x 12 Elementarzellen berechneten Diffraktogrammen (blau)	81

3.37	Experimentelle Diffraktogramme (Mo $K\alpha_1$ -Strahlung) von α -FeB (Probe E, rot), unterlegt mit den berechneten Diffraktogrammen (blau) aus: 40 x 60 x 3 (oben), 3 x 40 x 50 (Mitte) und 40 x 3 x 40 (unten) Elementarzellen	82
3.38	Strukturausschnitt vom β -FeB projiziert entlang der b -Achse	84
3.39	Trigonales Prisma	84
3.40	Strukturausschnitt vom Fe_2B projiziert entlang der c -Achse	85
3.41	Quadratische Antiprismen im Fe_2B	85
3.42	Links: Ein Bruchstück von Fe_2B nach Zerkleinerung mit dem Stahlmörser, Rechts: Pulverkörner von FeB nach dem Mörsern (rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen)	86
3.43	Pulverdiffraktogramme von FeB (oben) und Fe_2B (unten), schwarz: gemessen, grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen entsprechen den Reflexlagen von FeB bzw. Fe_2B . . .	87
3.44	EXAFS-Anpassung für FeB (grau) an die experimentelle Kurve (schwarzgepunktet) im R -Raum mit Differenzkurve (grün)	90
3.45	EXAFS-Anpassung für Fe_2B (grau) an die experimentelle Kurve (schwarzgepunktet) im R -Raum mit Differenzkurve (grün)	90
3.46	Thermogramme von β -FeB, erhitzt bis 1450 °C (oben) und bis 1350 °C (unten); Aufheizkurven sind in rot und Abkühlkurven in blau abgebildet	92
3.47	Thermogramm von Fe_2B , gemessen bis 1400 °C; Aufheizkurve ist in rot und Abkühlkurve in blau abgebildet	93
3.48	Diffraktogramme (Mo $K\alpha$ -Strahlung) von FeB nach der DTA/TG bis 1450 °C (oben) und bis 1350 °C (unten); Reflexe von α -Fe (rot), Fe_2B (blau) und β -FeB (hellblau) sind untergelegt	94
3.49	Mit Mo $K\alpha$ -Strahlung gemessenes Diffraktogramm (schwarz) von Fe_2B nach der DTA/TG und mit Reflexen von α -Fe (rot) und Fe_2B (blau) unterlegt	94
3.50	Kristallstrukturausschnitt von Fe_3BO_5 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse und eingefügter Elementarzelle; Unterscheidung der Fe^{2+} - und der Fe^{3+} -Atome durch hellgraue bzw. dunkelgraue Polyedereinfärbung	95
3.51	Lichtmikroskopische Aufnahme (links oben) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Produkts	96
3.52	Pulverdiffraktogramm von Fe_3BO_5 : schwarz: gemessen, grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Markierungen kennzeichnen die Reflexpositionen von Fe_3BO_5	97
3.53	Diffraktogramm (schwarz) vom Produkt der Umsetzung von Fe_2O_3 mit B_2O_3 , unterlegt mit Reflexen von FeBO_3 (rot) und Fe_2O_3 (blau) aus der Datenbank [35] . . .	99
3.54	Anpassung des Modells von Fe_3BO_5 (grau) an die experimentelle Fourier-Transformierte (schwarz) mit Differenzkurve (grün)	100

3.55	Strukturausschnitt von α -Fe ₂ O ₃ mit Elementarzelle; FeO ₆ -Einheiten als graue Polyeder mit offenen Vorderseiten dargestellt	101
3.56	Ergebnis der Anpassung von α -Fe ₂ O ₃ : gemessenes Diffraktogramm (schwarz) mit dem berechneten Diffraktogramm (grün) und der Differenzkurve (grau) sowie den Reflexlagen von Fe ₂ O ₃ (blaue Markierungen)	102
3.57	EXAFS-Anpassung von α -Fe ₂ O ₃ (grau) an die experimentelle Kurve (schwarzgepunktet) im <i>R</i> -Raum mit Differenzkurve (grün)	104
3.58	Pulverdiffraktogramm von α -Fe: schwarz: gemessen, grün: berechnet, grau: Differenz aus gemessenem und berechnetem Diffraktogramm; blaue Striche markieren die Reflexpositionen von α -Fe	105
3.59	EXAFS-Anpassung von α -Fe (grau) an die experimentelle Kurve (schwarzgepunktet) im <i>R</i> -Raum mit Differenzkurve (grün)	107
3.60	Elementarzelle mit acht Fe(acac) ₃ -Molekülen in Zentralprojektion, hervorgehoben sind die vorderen vier Moleküle durch dickere Bindungen, um die Molekülstruktur zu verdeutlichen	108
3.61	Ergebnis der Anpassung von Fe(acac) ₃ nach der Rietveld-Methode	109
3.62	Ergebnis der Anpassung von Fe(acac) ₃ , schwarz: Meßdaten, grau: angepaßte Daten, grün: Differenzkurve	111
5.1	Einhüllende der Fourier-Transformierten (schwarz gepunktet) und EXAFS-Anpassung (grau) von Probe E mit Differenzkurve (grün).	115

Danksagungen

Mein Dank geht insbesondere an:

Frau Prof. Dr. Barbara Albert für die Aufnahme in ihren Arbeitskreis und der stets freundlichen Unterstützung,

Herrn Prof. Dr. Jörg Schneider für die Übernahme des Koreferats,

Herrn Dr. Gerhard Cordier für die wissenschaftlichen Diskussionen, konstruktive Kritik, Anregungen und Hilfestellungen,

Frau Rita Klemens für die wissenschaftlichen Gespräche, fachlichen Ratschläge und ihre große Hilfsbereitschaft,

Frau Hildegard Wolf für die DTA/TG/DSC-Messungen,

Herrn Andreas Kornowski für die Durchführung von transmissionselektronenmikroskopischen Messungen im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Horst Weller an der Universität Hamburg

Herrn Dr. Edmund Welter und Herrn Dr. Darius Zajac für die Beamlineassistenz (A1 und E4) am HASYLAB/DESY,

Herrn Dr. Stefan Mangold für die Unterstützung als Assistent an der Beamline XAS am ANKA/KIT,

Herrn Dr. Mathieu Bauer sowie Frau Angela Schlenker für den Aufschluß der Boride und die Durchführung der ICP-OES-Messungen im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. José A.C. Broekaert an der Universität Hamburg,

Herrn Claus Mühle vom MPI Stuttgart für magnetische Untersuchungen,

Herrn Prof. Dr. Ram Seshadri von der University of California, Santa Barbara (USA) für die Durchführung von magnetischen Messungen,

Herrn Dr. Stephan Krämer für TEM-Messungen, durchgeführt an der University of California, Santa Barbara (USA),

Herrn Priv.-Doz. Dr. Holger Kohlmann für die Kooperation bei den DSC-Messungen unter hohem Druck an der Universität des Saarlandes,

Frau Dr. Kathrin Hofmann für die EELS-Messungen am Transmissionselektronenmikroskop,

Herrn Helmut Schneider für die Messungen am Rasterelektronenmikroskop,

alle Mitglieder des Arbeitskreises für die Unterstützung, die Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Steffi Rades
Goethestr. 40
64285 Darmstadt

13.12.2011

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Steffi Rades

Steffi Rades
Goethestr. 40
64285 Darmstadt

13.12.2011

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Steffi Rades